

NITROXIDE VIII <sup>1)</sup> ESR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNG DER  
UMSETZUNG VON N-CHLORCARBONYL-N-TERT.-BUTYL-NITROXID  
MIT TERT.-BUTYLHYDROXYLAMIN

H. G. Aurich und K. Stork <sup>2)</sup>

Fachbereich Chemie der Universität, 355 Marburg/Lahn

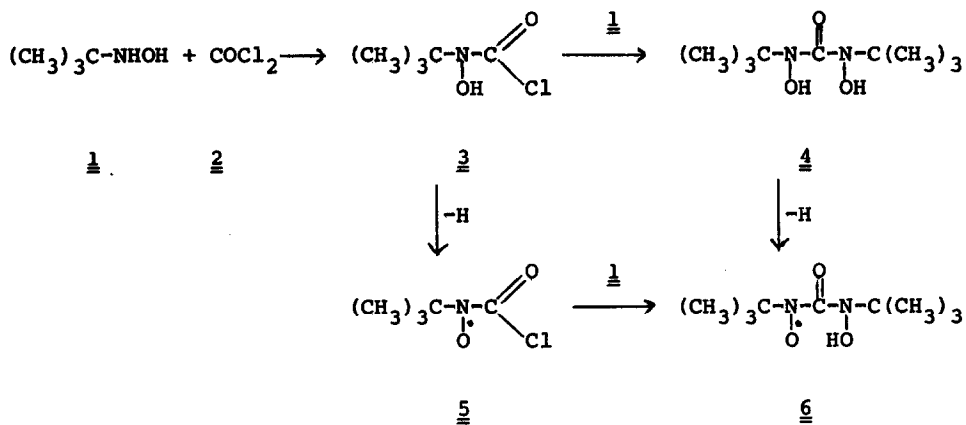
(Received in Germany 15 December 1971; received in UK for publication 10 January 1972)

Vor kurzem wurde die Bildung von N-Halogencarbonyl-N-tert.-butyl-nitroxiden aus Trihalogenmethylradikalen und 2-Nitroso-2-methyl-propan beschrieben <sup>3)</sup>. Wir konnten jetzt das N-Chlorcarbonyl-N-tert.-butyl-nitroxid (5) auf unabhängigem Wege darstellen und sind mit der Untersuchung der Reaktionen dieses Radikals mit verschiedenen Nucleophilen beschäftigt. Wir berichten hier vorerst nur über seine Umsetzung mit tert.-Butylhydroxylamin und die ESR-spektroskopische Untersuchung des bei dieser Reaktion entstehenden Radikals.

Durch Einwirkung von Phosgen (2) auf eine Lösung von tert.-Butylhydroxylamin (1) in Benzol erhält man das N-Chlorcarbonyl-N-tert.-butyl-hydroxylamin (3), das in Lösung über längere Zeit beständig ist, sich nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels aber rasch zersetzt. (Auch andere aliphatische und aromatische Hydroxylamine reagieren in gleicher Weise). 3 läßt sich leicht mit Nucleophilen umsetzen, mit Anilin bildet sich der auf anderem Wege dargestellte N-Hydroxy-N-tert.-butyl-N'-phenylharnstoff <sup>4)</sup>, mit überschüssigem tert.-Butylhydroxylamin entsteht der N.N'-Dihydroxy-N.N'-di-tert.-butyl-harnstoff (4).

Oxidation von 3 mit Bleidioxid in Benzol oder Toluol liefert das N-Chlorcarbonyl-N-tert.-butyl-nitroxid (5), dessen ESR-Spektrum ( $a_N = 6.5 \text{ G}$   $a_{Cl} = 0.5 \text{ G}$ ) mit dem Spektrum des auf anderem Wege erhaltenen Radikals <sup>3)</sup> übereinstimmt. Auf die besondere Reaktivität von 5 gegenüber Nucleophilen ist bereits hingewiesen worden <sup>3)</sup>. Wir untersuchten neben der Umsetzung mit Anilin, die zum N-(Phenylcarbamoyl)-N-

tert.-butyl-nitroxid <sup>4)</sup> führt, noch Reaktionen mit weiteren Aminen, Aminosäuren, N-substituierten Hydroxylaminen und Phosphinen, über die wir später berichten werden. Mit tert.-Butylhydroxylamin entsteht ein Radikal, dem wir auf Grund seines ESR-Spektrums die Struktur 5 zuschreiben. 5 kann auch direkt aus 4 durch Oxidation mit Bleidioxid erhalten werden.



Das ESR-Spektrum von 6 ist temperaturabhängig. In Toluol erhält man bei  $-90^\circ$  ein Triplett mit der Kopplungskonstanten  $a_N=10.4$  G, das noch eine Dublettaufspaltung ( $a_H=0.5$  G) zeigt. Schon bei sehr tiefer Temperatur sind zwischen den drei Liniengruppen zwei sehr breite Linien zu erkennen (Abb. 1 a). Mit steigender Temperatur nimmt die relative Intensität dieser beiden Linien zu und erreicht bei  $+80^\circ\text{C}$  ein Maximum (Abb. 1 b und 1 c), außerdem ändert sich der Abstand der nicht verbreiterten Linien (siehe Tabelle). Oberhalb von  $80^\circ\text{C}$  beginnt die Zersetzung des Radikals, als Folgeprodukt läßt sich Di-tert.-butyl-nitroxid ESR-spektroskopisch nachweisen.

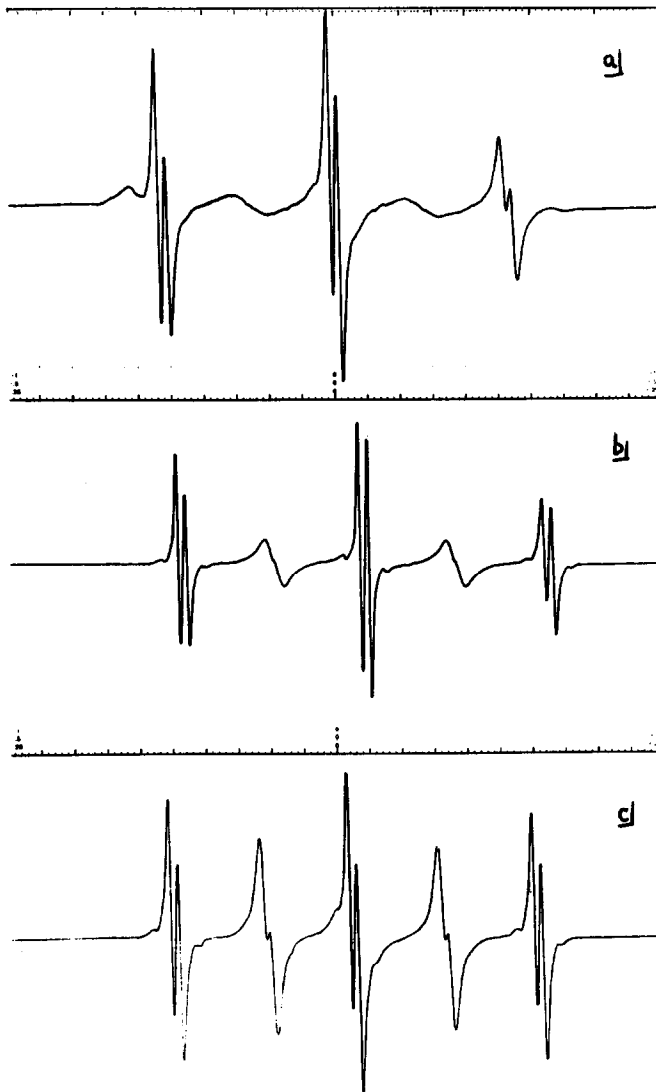


Abb. 1 ESR-Spektrum des Nitroxids  $\underline{g}$  bei a)  $-80^{\circ}\text{C}$ ; b)  $0^{\circ}\text{C}$ ; c)  $+60^{\circ}\text{C}$ .

Tabelle:

Kopplungskonstante  $a_N$  bei verschiedenen Temperaturen.

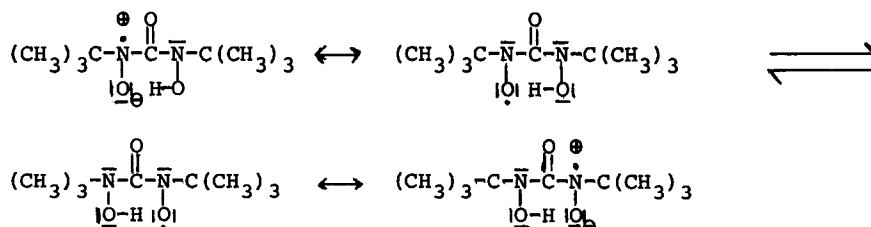
Temp. (°C)	$a_N$ (G.)	Temp. (°C)	$a_N$ (G.)
-90	10.4	0	11.1
-80	10.5	+20	11.2
-60	10.7	+40	11.2
-30	10.9	+60	11.2

( $a_N$  = Abstand der nicht verbreiterten Linien. Der Abstand zu den verbreiterten Linien beträgt  $a_N/2$ ).

Von etwa +20° an lassen die beiden verbreiterten Linien ebenfalls die Dublettaufspaltung von 0.5 G erkennen. Diese Aufspaltung wird offensichtlich durch das Proton der Hydroxygruppe in 6 verursacht, die Übertragung der Spindichte sollte dabei durch eine Wasserstoffbrücke zum Nitroxidsauerstoff erfolgen. Wird die benzolische Lösung von 6 bei Zimmertemperatur mit wenig Kalium-tert.-butylat geschüttelt, so erhält man ein einfaches Triplet ( $a_N = 10.3$  G) ohne weitere Aufspaltung und ohne die verbreiterten Linien. Behandlung dieses Radikals mit Wasser ergibt wieder das ursprüngliche ESR-Spektrum. In beiden Spektren treten zusätzlich die Linien des Di-tert.-butyl-nitroxids auf, das als Zersetzungsprodukt gebildet wird. Stellt man die an der Hydroxygruppe deuterierte Form von 6 dar, indem man die Reaktionsfolge 1 → 3 → 4 → 6 mit O.N-Dideutero-tert.-butylhydroxylamin durchführt, so zeigt das ESR-Spektrum die Dublettaufspaltung ebenfalls nicht. Nach dem Schütteln der benzolischen Lösung von deuteriertem 6 mit Wasser tritt die Dublettaufspaltung wieder auf. Auch hierbei bildet sich etwas Di-tert.-butyl-nitroxid.

Das Auftreten der beiden verbreiterten Liniengruppen deutet auf einen dynamischen Prozeß im Molekül, bei dem das ungepaarte Elektron wechselweise mit beiden Stickstoffatomen koppelt. Ein sehr langsamer Wechsel des ungepaarten Elektrons von einem Stickstoffatom zum anderen sollte zu einem 1:1:1-Triplett führen, ein sehr schneller Wechsel dagegen zu einem 1:2:3:2:1-Quintuplett mit einer etwa halb so großen Kopplungskonstanten. In dem hier betrachteten Temperaturintervall von -90° bis +80° liegt die Geschwindigkeit des Elektronentransfers zwischen diesen beiden

Extremfällen, so daß Verbreiterung der Linien mit der Gesamtkernspinquanzenzahl  $M = \pm 1$  auftritt, während die äußeren  $M = \pm 2$ -Linien entsprechend unverändert scharf bleiben und auch die  $M=0$ -Linie eine unverbreiterte Komponente enthält <sup>5)</sup>. Aus dem relativen Intensitätsverhältnis der ersten und zweiten Liniengruppe bei verschiedenen Temperaturen läßt sich ein Wert von  $2,7 \pm 0,3$  kcal/Mol für die Aktivierungsenergie des Prozesses errechnen. Wir nehmen an, daß die wechselseitige Kopplung des ungepaarten Elektrons mit beiden Stickstoffatomen durch intramolekulare Übertragung des Wasserstoffatoms der Hydroxygruppe auf das Sauerstoffatom der Nitroxidgruppe zustandekommt.



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

#### Literatur:

1. Nitroxide VII H. G. Aurich und J. Trösken, Liebigs Ann. Chem. 745, 159 (1971)
2. Teil der Diplomarbeit K. Stork, in Vorbereitung
3. a) R. J. Holman und M. J. Perkins, Chem. Commun. 1971, 244  
b) J. W. Hartgerink, J.B.F.N. Engberts und Th. J. de Boer, Tetrahedron Letters 1971, 2709
4. H. G. Aurich, H. G. Scharpenberg und K. Kabs, Tetrahedron Letters 1970, 3559
5. A. Hudson und G. R. Luckhurst, Chem. Rev. 69, 191 (1969)