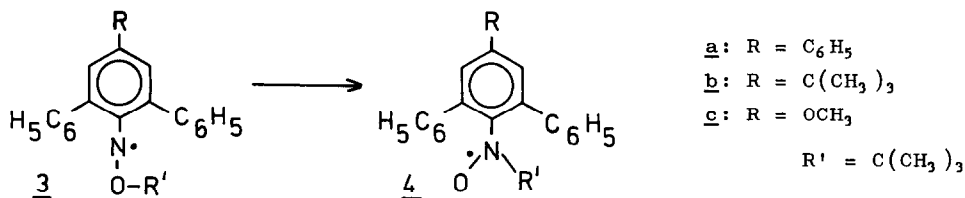
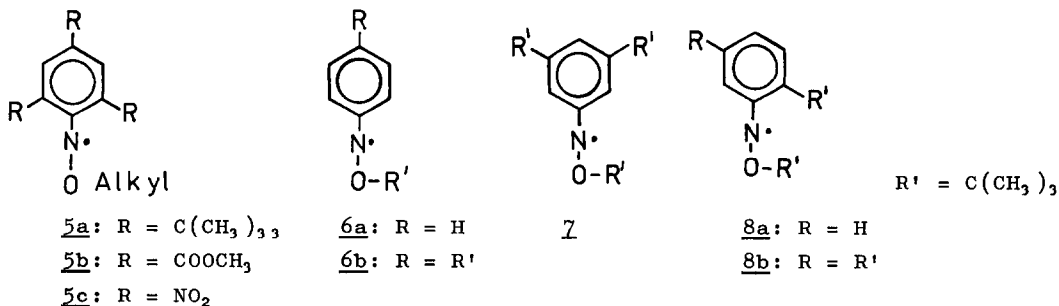


$a_{\text{C}}^{\text{H}}(\text{CH}_3)_3 = 0,39 \text{ G}$) umwandeln. Derartige Umlagerungen sind bisher nicht beobachtet worden^{**}). Spezifisch ^{13}C -markierte Radikale 3a und 4a konnten aus ^{13}C -markierten 2,4,6-Triphenyl-nitrobenzolen⁷⁾, die mengenmäßig für die herkömmliche Darstellung dieser Radikale nicht ausgereicht hätten, erzeugt werden. Die ^{13}C -Kopplungskonstanten (3a: 12,8 (C_1), 8,2 (C_2), 8,2 (C_4); 4a: 7,2 (C_1), 8,9 (C_2) und 0,0 G (C_4)) werden an anderer Stelle diskutiert⁸⁾.



Der dritte wesentliche Vorteil der neuen Methode wird durch die ungewöhnliche Stabilität der im folgenden beschriebenen N-Alkoxy-anilino-Radikale dokumentiert. Alle bisher bekannten N-Alkoxy-anilino-Radikale (2^{2,9,10)} und 3 tragen in ortho- und para-Stellung Substituenten, die das ungepaarte Elektron sterisch abschirmen bzw. delokalisieren und dadurch in bekannter Weise¹⁰⁾ die Stabilität dieser Radikale gegenüber dem bisher nicht beschriebenen unsubstituierten Radikal 6a erhöhen. Die Lebensdauer dieser Radikale liegt in der Größenordnung von Stunden (5a-5c)^{2,9,10)} bzw. Tagen (3).



Die aus den entsprechenden Nitroverbindungen erhaltenen N-t-Butoxy-anilino-Radikale 7 und 8b sind dagegen wochenlang stabil, obwohl sie in o- und p-Stellung keinen (7) oder nur einen Substituenten (8b) tragen. Radikal 8a hat immerhin noch eine Lebensdauer von einigen Tagen. Die gegenüber dem sterisch stark abgeschirmten 5a erhöhte Lebensdauer von 8a zeigt, daß die Herstellungsbedingungen der neuen Methode für die Stabilität von N-Alkoxy-anilino-Radika-

len besonders günstig sind. Die Konstitution der Radikale 7, 8a und 8b folgt aus den g -Faktoren und Kopplungskonstanten (s. Tabelle) der ESR-Spektren (vergl. Abb.).

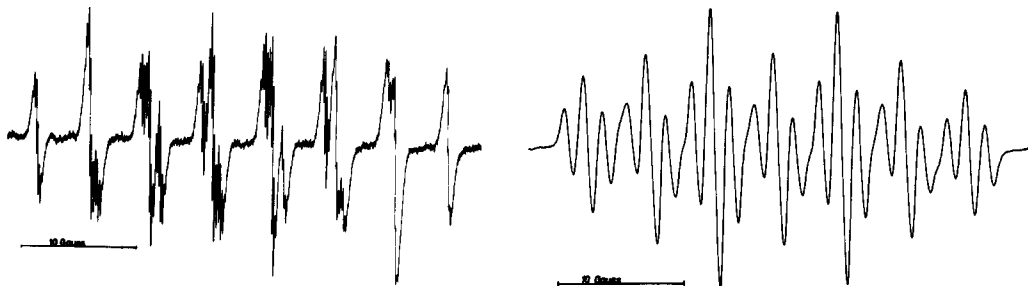


Abb.: ESR-Spektren der Radikale 7 (links) und 8a (rechts) in Benzol bei 25° C
Kopplungskonstanten (in Gauß) und g -Faktoren

	a^N	a_p^H	a_o^H	a_m^H	$a_{C(CH_3)_2}^H$	$a_{C_1}^C$ a)	$a_{o,p}^C$ a)	g
<u>7</u>	10,7	5,3	4,7	-	0,21 (9H)	13,1	7,1 ^{b)}	2,0043
<u>8a</u>	10,5	5,4	4,9	1,6	-	13,1	7,3 ^{b)}	2,0040
<u>8b</u>	10,4	5,5	4,9	1,6	-	13,1	7,7	2,0042

a) Zuordnung durch Vergleich mit ^{13}C -markierten Radikalen 3a; b) $\pm 0,4$ G

Während 7, 8a und 8b in Konzentrationen erhalten werden, die es gestatten, ^{13}C -Kopplungskonstanten bei natürlichem Isotopengehalt zu ermitteln, sind die Radikale 6a und 6b unter den gleichen Bedingungen nicht nachweisbar. Diese Befunde lassen sich deuten, wenn man annimmt, daß die *t*-Butyl-Substituenten die Reaktivität an benachbarten Atomen hoher Spindichte (N, *o*- und *p*-C) herabsetzen und damit Dimerisierungen¹¹⁾ durch Angriff des Stickstoffs an *o*- oder *p*-C-Atomen erschweren. In *N*-*t*-Butoxy-anilino-Radikalen ohne *t*-Butyl-Gruppe in *o*-Stellung ist die Reaktivität am Stickstoff offensichtlich besonders groß (6a und 6b). Die dennoch beobachtete ungewöhnliche Stabilität von 7 zeigt, daß hohe Spindichten in *o*- und *p*-Stellung durch zwei *t*-Butylgruppen in *meta*-Stellung überraschend stark abgeschirmt werden können. Bereits eine *t*-Butyl-Gruppe in *o*-Stellung setzt die Reaktivität des Stickstoffs soweit herab, daß *o*- und *p*-Position in 8a auch ohne benachbarte *t*-Butyl-Gruppe in *m*-Stellung nur relativ langsam angegriffen werden. Im langlebigen 8b sind alle Positio-

nen hoher Spindichte durch direkt gebundene oder benachbarte t-Butyl-Gruppen abgeschirmt.

Die eingangs formulierte Reduktion von Nitroverbindungen mit Alkyl-Radikalen zu Nitrosoverbindungen ist in der Literatur beschrieben^{12,13)}. In einem Fall wurde Diphenyl-nitroxid als Spinaddukt nachgewiesen¹³⁾ während N-Alkoxy-anilino-Radikale als Zwischenprodukte weiterer Reduktion postuliert wurden¹²⁾ Versuche, die primär gebildeten N-Alkoxy-nitroxide, von denen bekannt ist, daß sie mit Nitrosoverbindungen und Alkoxy-Radikalen im Gleichgewicht stehen¹⁴⁾, bei tiefer Temperatur nachzuweisen, sind im Gang.

Danksagung: Unser besonderer Dank gilt Herrn Prof. K.Dimroth und Herrn Prof. H.G.Aurich für die Ueberlassung phenyl- bzw. t-butyl-substituierter Nitrobenzole. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Literaturhinweise und Fußnoten

- 1) E.G.Janzen, Accounts Chem.Research 4, 31 (1971) und dort zit. Lit.
- 2) S.Terabe und R.Konaka, J.Chem.Soc.Perkin II, 369 (1973)
- 3) W.J.Mijs, S.E.Hoekstra, R.M.Ulmann und E.Havinga, Rec.Trav.Chim.Pays-Bas 77, 746 (1958)
J.A.Pedersen und K.Torszell, Acta Chem.Scand. 25, 3151 (1971)
- 4) Hg-Hochdruckbrenner Hanau TQ 150
- 5) W.Ahrens, K.Wieser und A.Berndt, Tetrahedron Letters 3141(1973) und unveröffentlichte Ergebnisse
- 6) W.Ahrens, K.Wieser und A.Berndt, in Vorbereitung
- 7) A.Berndt, R.Volland und K.Dimroth, Tetrahedron 25, 4379 (1969) und dort zit. Lit.
- 8) W.Ahrens, K.Schreiner und A.Berndt, in Vorbereitung
- 9) N.Negoita, R.Baicán und A.T.Balaban, Tetrahedron Letters 1877 (1973)
- 10) A.T.Balaban, Rev.Roumaine Chim. 16, 725 (1971) sowie F.Bär, Marburg, persönl. Mitteilung
- 11) vergl. die Dimerisierung von Phenyl-t-butyl-nitroxiden: A.R.Forrester und R.H.Thomson, Nature 203, 74 (1964)
- 12) R.A.Jackson und W.A.Waters, J.Chem.Soc. 1653 (1960) und dort zit. Lit.
- 13) G.R.Chalfont, D.H.Key, K.S.Y.Liang und M.J.Perkins, J.Chem.Soc. (B) 233 (1971)
- 14) M.J.Perkins, P.Ward und A.Horsfield, J.Chem.Soc. (B) 395 (1970)

~~*)~~ Anmerkungen bei der Ueberarbeitung des Manuskripts (24.8.1973):

- I. Inzwischen erfuhren wir, daß eine ähnliche Umlagerung $-N-O-R \rightarrow -N-R$ soeben für R = Si (Alkyl)₃ und R = Ge (CH₃)₃ beschrieben wurde (R.West und P.Boudjouk, J.Amer.Chem.Soc. 95 3983 (1973)). Das Primärradikal war hierbei auch bei -80° C ESR-spektroskopisch nicht nachweisbar.
- II. Eine Umlagerung zum Nitroxid erklärt auch die ungewöhnlichen Kopplungskonstanten, die einem verdrillten Radikal 5b (Alkyl = C(C₆H₅)₃) zugeordnet wurden⁹⁾, die aber nur mit der Struktur eines Nitroxids zu vereinbaren sind.