

ÜBER DIE THERMOLYSE VON p-SUBSTITUIERTEN  $\alpha$ -PHENYL-N-t-BUTYLNITRONEN.

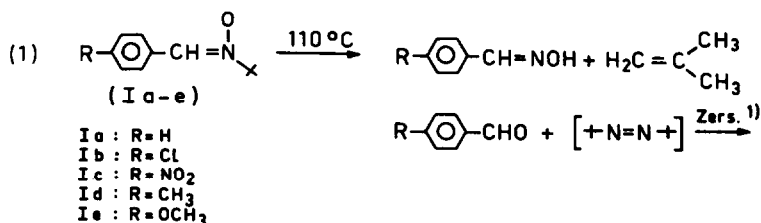
K. Sommermeyer, W. Seiffert, W. Wilker

Institut für Physikalische Chemie der Universität Freiburg

78 Freiburg, Albertstr. 21 Germany

(Received in Germany 19 March 1974; received in UK for publication 8 April 1974)

Para-substituierte  $\alpha$ -Phenyl-N-t-Butylnitronen reagieren bei 110°C in  $C_2Cl_4$  unter Lichtausschluß nach Gleichung (1) :



Die Halbwertszeit der Zerfallsreaktion beträgt unabhängig vom Substituenten R  $250 \pm 25$  h bei einer Ausgangskonzentration  $c_0 = 10^{-1}$  Mol/L. 1)

Während der Reaktion treten in Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen verschiedene paramagnetische Verbindungen auf.

In völlig sauerstofffreiem Lösungsmittel finden wir ESR-spektroskopisch zwei Radikale (Abb. 1). Aus der Änderung der Intensität ihrer Signale ließ sich ebenfalls die Halbwertszeit bestimmen.

Wir ordnen diesen Molekülen die Strukturen Di-t-Butyl-N-Oxyd (DBNO) und (II) zu.

DBNO wurde durch Vergleich der ESR-Spektren in  $C_2Cl_4$  von (I) und einer nach 2) synthetisierten Probe identifiziert. Die Kopplungskonstanten betragen:

$a_{14\text{N}} = 15.0$  G ,  $a_{13\text{C}} = 4.3$  G ,  $a_{15\text{N}} = 21.2$  G . 3)

R' in (II) ist mit hoher Wahrscheinlichkeit t-Butyl, da die Ausgangssubstanz andere Alkylreste nicht enthält. Im Verlauf der Hauptreaktion (Olefinbildung) wird t-Butyl aus dem Nitron abgespalten. Die Kopplungskonstanten von (II) hängen nur wenig vom Substituenten R ab.  $a_N$  liegt im Bereich von 14.3 - 14.4 G und  $a_{BH}$  von 2.2 und 2.4 G.

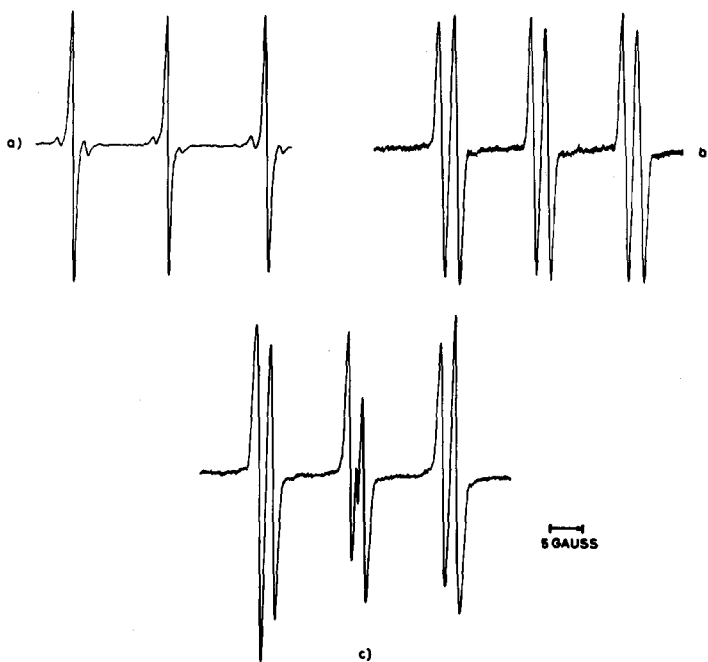
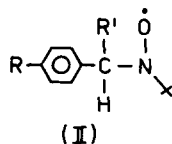


Abb. 1) ESR-Spektren der paramagnetischen Verbindungen, die während der Thermolyse von (Ie) auftreten. a) Durch Abkühlen einer Probe von 110°C auf -15°C erhaltenes ESR-Spektrum, das identisch mit dem von DBNO ist. b) Spektrum von (II) mit geringem Anteil an DBNO. c) Überlagerung von a) und b).

Bei geringen Mengen Sauerstoff im Lösungsmittel erhalten wir ESR-Signale wie in Abb. 2. Wir interpretieren sie als Überlagerung von Spektren der Radikale (III) und (IV). Bei (III), das als Photooxidationsprodukt von (Ia) nachgewiesen wurde <sup>4)</sup>, ist  $a_N = 7.9$  G. Die Kopplungskonstanten in (IV) betragen:  $a_N = 14.0$  G,  $a_{BH} = 1.5$  G. Damit ist zwar die Stickstoffkopplung vergleichbar mit der von (II),  $a_{BH}$  ist jedoch erheblich kleiner. In Übereinstimmung mit Literaturwerten spricht dies für die Struktur (IV) <sup>5)</sup>.

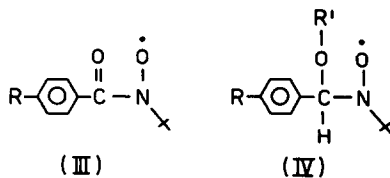
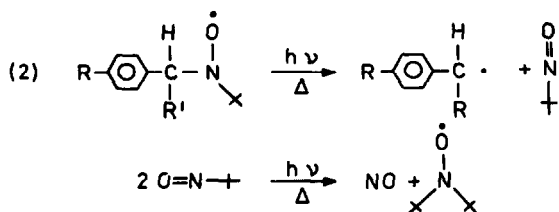
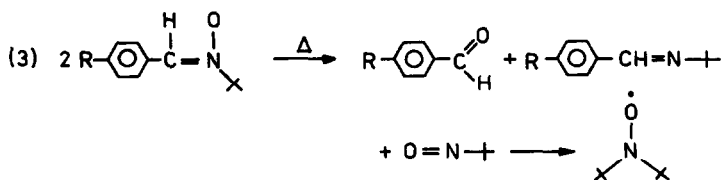


Abb.2) ESR-Spektren von (III) u. (IV)

Durch Bestrahlung von (I) haben wir ebenfalls DBNO und (II) erzeugen können. Im geringen Maß entstand dabei (III) <sup>4)</sup>.  
DBNO läßt sich auch aus (II) photochemisch darstellen:



Die Bildung von DBNO gemäß (3)



halten wir für wenig wahrscheinlich, da wir die aus stöchiometrischen Gründen erforderliche Schiff'sche Base nicht unter den Reaktionsprodukten finden. Weitere Untersuchungen sind im Gange.

Experimenteller Teil (Ia-e) wurden analog 6) dargestellt. Die CH-Analysen lieferten befriedigende Ergebnisse.  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  wurde in einer Umlaufapparatur unter nachbehandeltem Reinstickstoff als Schutzgas mit Triphenylmethyl von Sauerstoff befreit und absolutiert. Alle Proben sind unter nachgereinigtem Reinstickstoff abgeschmolzen worden. Die kinetischen Messungen wurden an einem HA-100 NMR-Spektrometer, die ESR-Messungen an einem E-9 Spektrometer der Fa. Varian durchgeführt. Bei den Bestrahlungsversuchen verwandten wir Pyrexglas-Probenröhrchen und eine 900 W Xenon-Niederdrucklampe. Die Produktanalysen erfolgten durch unabhängige Synthese und Vergleich der NMR-Spektren.

Literatur 1) Die Bildung des Aldehyds und der postulierten Azoverbindung läuft als Nebenreaktion ab; vgl.: S. Splitter, M. Calvin, Tetrahedron Letters 12, 1445 (1968). Über kinetische Daten berichten wir an anderer Stelle.  
 2) A. K. Hoffmann, A.M. Feldman, E. Gelblum, W. G. Hodgson, J. Amer. Chem. Soc. 86, 639 (1964)  
 3) A. R. Forrester, J. M. Hay, R. H. Thomsen, Organic Chemistry Of Stable Free Radicals, Academic Press, New York 1968 S. 195  
 4) A. L. Bluhm, J. Weinstein, J. Amer. Chem. Soc. 92, 1444 (1970)  
 5) A. L. Bluhm, J. Weinstein, J. Org. Chem. 37, 1748 (1972)  
 6) W. D. Emmons, J. Amer. Chem. Soc. 79, 5739 (1957)