

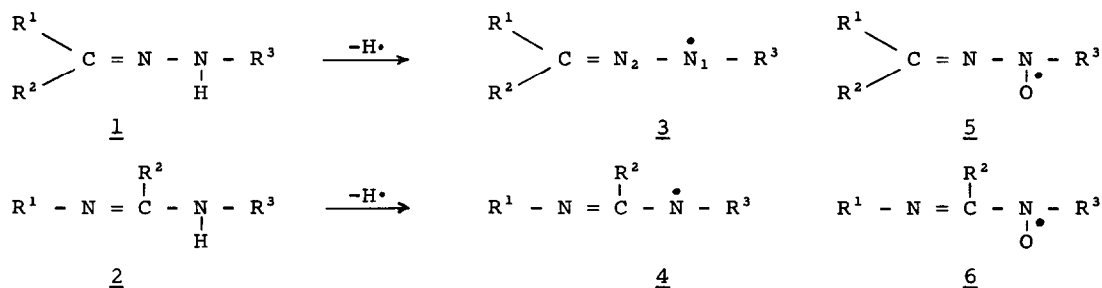
1,2- UND 1,3-DIAZA-ALLYL-RADIKALE

Wilhelm Ahrens und Armin Berndt<sup>x</sup>

Fachbereich Chemie der Universität, 355 Marburg, Lahnberge

(Received in Germany 26 August 1974; received in UK for publication 13 September 1974)

Bei der oxidativen Dimerisierung von Hydrazonen 1 bzw. Amidinen 2 werden 1,2- bzw. 1,3-Diaza-allyl-Radikale 3 bzw. 4 als reaktive Zwischenstufen postuliert<sup>1)</sup>. Ein direkter physikalischer Nachweis dieser Radikale gelang bisher nicht.



R: s. Tabelle

Wir konnten jetzt die ersten Vertreter der Radikale des Typs 3 und 4 ESR-spektroskopisch eindeutig nachweisen und charakterisieren (s. Daten der Tabelle). Aus dem Phenylhydrazon 1a<sup>1)</sup> ( $R^1 = R^2 = C(CH_3)_3$ ,  $R^3 = C_6H_5$ ) des Di-t-butylketons erhielten wir durch Oxidation mit  $PbO_2$ ,  $Ag_2O$  oder t-Butoxy-Radikalen, die photochemisch aus Di-t-Butylperoxid erzeugt wurden<sup>2)</sup>, das Radikal 3a, das bei  $10^0$  C in benzolischer Lösung monatelang stabil ist. Erst beim Erwärmen auf  $+70^0$  C nimmt die Radikalkonzentration langsam ab. Bei der Oxidation sterisch weniger gehinderter Hydrazone ( $R^1 = R^2 = C_6H_5$ ,  $R^3 = C_6H_5$  oder  $C(CH_3)_3$ ) konnten dagegen auch bei  $-70^0$  C keine Radikale nachgewiesen werden. Die ungewöhnlich lange Lebensdauer von 3a läßt voraussagen, daß das kürzlich<sup>3)</sup> als "unbekanntes Radikal unbekannter Lebenszeit" diskutierte Radikal 3c ( $R^1 = R^2 = R^3 = C(CH_3)_3$ ) eine 3a vergleichbare Lebensdauer haben wird.

1,3-Diaza-allyl-Radikale erhielten wir bei der Umsetzung der Amidine 2a ( $R^1 = R^3 = C(CH_3)_3$ ,  $R^2 = H$ ) und 2b ( $R^1 = R^3 = C(CH_3)_3$ ,  $R^2 = CH_3$ ) mit t-Butoxy-Radi-

kalen (s.o.) in Isopentan bei  $-70^{\circ}$  C. Im Gegensatz zum langlebigen 3a sind die Radikale 4a und 4b so instabil, daß sie nur bei kontinuierlicher Erzeugung bei tiefer Temperatur nachgewiesen werden können. Die größere Stabilität von 3a dürfte darauf beruhen, daß bei der Dimerisierung der 1,2-Diaza-allyl-Radikale stets das Allyl-C-Atom beteiligt ist<sup>1)</sup>, das in 3a durch zwei geminale t-Butylgruppen sterisch stark abgeschirmt ist.

Führt man die Oxidation von 1a, 2a und 2b mit t-Butoxy-Radikalen in Gegenwart von t-Butylhydroperoxid und Luftsauerstoff durch, so erhält man die Nitroxide 5, 6a und 6b, von denen 6a bereits auf anderem Wege erhalten wurde<sup>4)</sup>.

ESR-Kopplungskonstanten (in Gauss) und g-Faktoren

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	a <sup>N</sup>		a <sup>H</sup>		g
<u>3a</u>	t-Bu <sup>a)</sup>	t-Bu	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	9,6 <sup>b)</sup>	11,0	3,9 (o,p)	1,2 (m) <sup>c)</sup>	2,0030
<u>3b</u>	t-Bu	t-Bu	C <sub>6</sub> D <sub>5</sub>	9,6	11,0	-		2,0030
<u>4a</u>	t-Bu	H	t-Bu	8,5	8,5	3,0		2,0046
<u>4b</u>	t-Bu	CH <sub>3</sub>	t-Bu	8,6	8,6	2,5		2,0050
<u>5</u>	t-Bu	t-Bu	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	12,1	2,7	2,9 (o,p) <sup>d)</sup>		2,0047
<u>6a</u>	t-Bu	H	t-Bu	9,3	3,25	1,3		2,0061
<u>6b</u>	t-Bu	CH <sub>3</sub>	t-Bu	10,1	3,4	1,4		2,0061

a) t-Bu = C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; b) wahrscheinlich N<sub>1</sub>; c) 0,24 (18 H); d) a<sup>H</sup><sub>m</sub> nicht aufgelöst

**Danksagung:** Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung, der Studienstiftung des Deutschen Volkes für ein Promotionsstipendium.

#### Literaturhinweise und Fußnoten

- 1) P.A.S. Smith, Open-chain nitrogen compounds, W.A. Benjamin Inc., New York 1966, Vol. I, S. 183; Vol. II, S. 166
- +) 1a wurde aus Di-t-butyl-ketimin und Phenylhydrazin in Gegenwart katalytischer Mengen HCl in 56% Ausbeute dargestellt (Fp.:  $98^{\circ}$ ; NMR-Daten: Singulets bei  $\delta = 1,32$  und  $1,48$  ppm für je 9H, Multiplett bei  $6,6 - 7,5$  ppm für 6H)
- 2) P.J. Krusic und J.K. Kochi, J.Amer.Chem.Soc. 90, 7155 (1968)
- 3) G.D. Mendenhall, D. Griller und K.U. Ingold, Chem. in Brit. 10, 248 (1974)
- 4) H.G. Aurich, Angew. Chem. 79, 825 (1967)