

ESR-UNTERSUCHUNG VON RADIKALUMLAGERUNGEN MIT DER "SPIN-TRAPPING"-METHODE

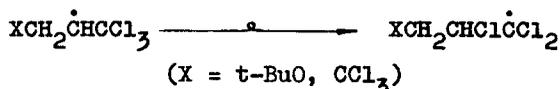
R.G. Gasanov, I.I. Kandror, R.Kh. Freidlina

Institut für Elementoorganische Verbindungen der Akademie der Wissenschaften,
Vavilov Str. 28, Moskau, UdSSR

(Received in Germany 28 February 1975; received in UK for publication 24 March 1975)

Es sind nur wenige Publikationen bekannt, die der Untersuchung von Radikalumlagerungen mit der ESR-Methode gewidmet sind. 1973 wurde die Radikalumlagerung mit 1,2-Migration von Chlor, die bei der photochemischen Anlagerung von Brom an 3,3,3-Trichlorpropen (TCP) abläuft, untersucht¹⁾. Die Interpretation des bei 77°K in der festen Phase erhaltenen ESR-Spektrums wurde jedoch durch das Quadrupolmoment von ³⁵Cl und ³⁷Cl sowie die Polykristallinität der Probe erheblich erschwert. Daher schienen ESR-Untersuchungen der 1,2-Migration von Chlor bei Anlagerungsreaktionen verschiedener Radikale an TCP in flüssiger Phase von besonderem Interesse, insbesondere da es nach kürzlichen Untersuchungen²⁾ bei der Abspaltung von Wasserstoff oder Brom von CCl₃CH₃ bzw. CCl₃CH₂Br in flüssiger Phase selbst bei 133°K gelingt, nur die umgelagerten Radikale $\dot{C}Cl_2CH_2Cl$ zu beobachten, nicht aber die nichtumgelagerten $\dot{C}H_2CCl_3$ -Radikale.

In dieser Arbeit verwendeten wir die "Spin-Trapping"-Methode zur Untersuchung von Anlagerungsreaktionen der (CH₃)₃C \dot{O} - und $\dot{C}Cl_3$ -Radikale an TCP, die mit der Umlagerung nach folgendem Schema ablaufen³⁾:



Bei der photochemischen Anlagerung von t-Butylperoxyd an TCP in Anwesenheit von 2-Methyl-2-nitrosopropan (Nitrosobutan) gelang es uns, ein ESR-Spektrum zu fixieren, das in Abb. 1, a dargestellt ist. Die Hyperfeinstruktur und der Wert $a_{Cl} = 2.2$ G stimmen mit dem folgenden Aufbau des dem umgelagerten Radikal entspre-

chenden Spin-Adduktes gut überein: $t\text{-BuOCH}_2\text{CHClCCl}_2\text{-N-C(CH}_3)_3$.

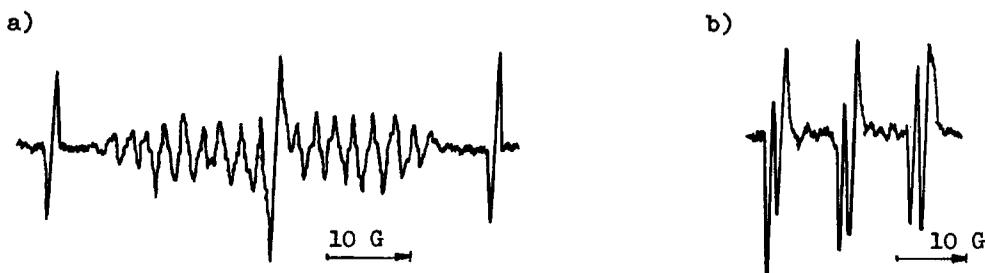


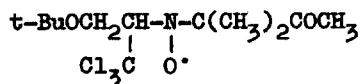
Abb. 1 - ESR-Spektren, die bei der photochemischen Reaktion von *t*-Butylperoxyd mit 3,3,3-Trichlorpropen erhalten wurden:

- a) in Anwesenheit von 2-Methyl-2-nitrosopropan
- b) in Anwesenheit von 2-Methyl-2-nitrosobutanon-3

(Die Spektren wurden bei Raumtemperatur aufgenommen. Die Proben wurden im Resonator des Spektrometers mit einer 1 kW-Quecksilberlampe bestrahlt)

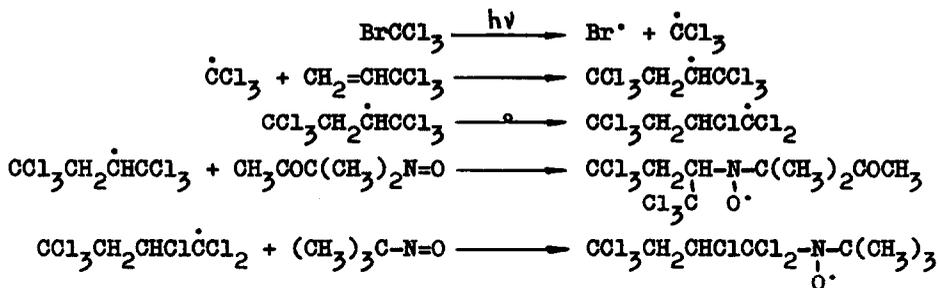
Wie aus Abb. 1,a ersichtlich, ist unter diesen Bedingungen die Existenz von nichtumgelagerten Radikalen nicht nachweisbar. Diese Abbildung zeigt ferner, dass im Spektrum ein Triplett mit $a_N=26.3$ G auftritt, das auf die Bildung von Radikalen $(\text{CH}_3)_3\text{CO-N-C(CH}_3)_3$ hinweist⁴⁾.

Abb. 1,b zeigt das bei der gleichen Reaktion, jedoch unter Verwendung einer anderen Falle - 2-Methyl-2-nitrosobutanon-3, erhaltene ESR-Spektrum. Wie aus dem Spektrum ersichtlich, deutet die Dublettaufspaltung mit $a_H=1.9$ G eindeutig auf die Anwesenheit der CH-Gruppe am Stickstoffatom⁵⁾ hin und entspricht offensichtlich dem Spin-Addukt mit dem nichtumgelagerten Radikal:



Eine analoge Erscheinung beobachtet man bei der photochemischen Reaktion von BrCCl_3 mit TCP. Die Selektivität der erwähnten Nitrosoverbindungen gestattete auch in diesem Falle, sowohl die umgelagerten als auch die nichtumgelagerten

Radikale zu identifizieren, die sich nach folgendem Schema bilden:



Eine derartige Selektivität der erwähnten Nitrosoverbindungen wurde auch in anderen Fällen beobachtet. So gelingt es z.B. nicht, mittels 2-Methyl-2-nitrosobutanon-3 die Bildung von $\dot{\text{C}}\text{Cl}_3$ -Radikalen bei so bekannten Reaktionen wie der Wasserstoffabspaltung aus Chloroform mit $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^\cdot$ -Radikalen oder dem photochemischen Zerfall von Bromtrichlormethan zu beobachten, während bei der Anwesenheit von Nitrosobutan ein Spektrum von Radikalen $\text{CCl}_3-\underset{\text{O}^\cdot}{\text{N}}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ beobachtet wird, das mit dem in der Literatur beschriebenen⁴⁾ übereinstimmt.

Auf diese Weise gelang in der vorliegenden Arbeit zum ersten Mal die Identifikation sowohl der nichtumgelagerten als auch der umgelagerten Radikale, die sich bei den Anlagerungsreaktionen verschiedener Addenden an 3,3,3-Trichlorpropen bilden. Somit wird eine Methode zur Untersuchung der Radikalumlagerung nach der "Spin-Trapping"-Technik vorgeschlagen unter Verwendung der Selektivität der Nitrosoverbindungen in Abhängigkeit von deren Struktur und der Struktur der untersuchten Radikale.

Es ist erwähnenswert, dass bei der photochemischen Zersetzung von Bromtrichlormethan bei relativ hoher Konzentration von Nitrosobutan ($\sim 1 \cdot 10^{-3}$ g/ml) im ESR-Spektrum ebenfalls ein Triplett mit $a_N = 6.7$ G erscheint, das dem Radikal $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\underset{\text{O}^\cdot}{\text{N}}-\text{CO}-\text{Br}$ entspricht⁶⁾. Bei konsequenter Erniedrigung der Konzentration von Nitrosobutan (bis $4 \cdot 10^{-4}$ g/ml) nimmt jedoch die Intensität des Triplettts im Vergleich zu den Signalen von $\text{CCl}_3-\underset{\text{O}^\cdot}{\text{N}}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ erheblich ab. Analog beobachtet man bei der Bestrahlung von TCP in Anwesenheit von Nitrosobutan im ESR-

Spektrum ein Triplett mit $a_N = 6.5$ G, das offensichtlich dem Radikal $(CH_3)_3C-N-CO-Cl$ entspricht⁶⁾, dessen Intensität ebenfalls stark mit der Erniedrigung der Nitrosobutan-Konzentration abnimmt.

Literatur:

- 1) R.G.Gasanov, V.I. Muromtsev, R.Kh. Freidlina, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., 179 (1973).
- 2) K.S. Chen, D.Y.H. Tang, L.K. Montgomery, J.K. Kochi, J. Amer. Chem. Soc., 96, 2201 (1974).
- 3) R.Kh. Freidlina in "Advances in Free-Radical Chemistry", ed. G.H. Williams, Vol. 1, 211 (1965).
- 4) M.J. Perkins, P. Ward, A. Horsfield, J. Chem. Soc., (B) 395 (1970).
- 5) C. Lagercrantz, J. Phys. Chem., 75, 3466 (1971).
- 6) I.W. Hartgerink, J.B.F.N. Engberts, Th.J. De Boer, Tetrahedron Letters, 1971, 2709.