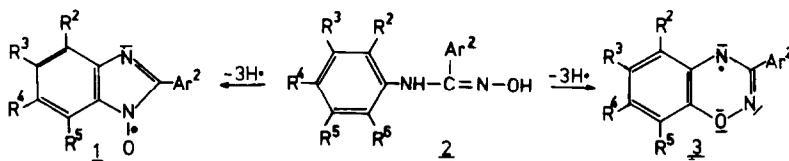


ESR-SPEKTROSKOPISCHER NACHWEIS VON BENZOXADIAZINYL-RADIKALEN

Bernd August,¹⁾ Hans Günter Aurich* und Georg Küttner

Fachbereich Chemie der Universität Marburg, Lahnberge, D-3550 Marburg

Wie wir vor einiger Zeit fanden, entstehen bei der Oxidation bestimmter Amidoxime 2 mit Bleidioxid Benzimidazolyloxid-Radikale 1²⁾. Untersuchungen auf breiterer Basis ergaben, daß die Radikale 1 überwiegend aus Amidoximen gebildet werden, deren Phenylkern in o- und p-Stellung substituiert ist (B und C)³⁾, während bei der Oxidation von Amidoximen mit unsubstituiertem Phenylkern Ar² (A) in der Regel die bisher unbekanntenen Benzoxadiazinyl-Radikale 3 entstehen, die in Lösung über längere Zeit beständig sind⁴⁾. Nur 2dA ergab als radikalisches Hauptprodukt 1dA, das ESR-Spektrum läßt jedoch das gleichzeitige Vorliegen von 3dA eindeutig erkennen.



	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	Ar ²	
<u>a</u>	H	H	H	H	H	<u>A</u> C ₆ H ₅	<u>3aA</u> , <u>3bA</u> , <u>3cA</u> , <u>3dA</u> ,
<u>b</u>	D	H	D	H	D		<u>3eA</u> , <u>3fA</u> + <u>1dA</u>
<u>c</u>	H	H	Bu ^t	H	H	<u>B</u> 2.4.6.-Me ₃ C ₆ H ₂	<u>1aB</u> , <u>1cB</u> , <u>1dB</u>
<u>d</u>	H	Bu ^t	H	Bu ^t	H		
<u>e</u>	Cl	H	H	H	H	<u>C</u> 2.4.6.-(MeO) ₃ C ₆ H ₂	<u>1aC</u> , <u>1cC</u> , <u>1dC</u> , <u>1eC</u> , <u>1fC</u>
<u>f</u>	H	H	Cl	H	H		

	a ^N	a ₂ ^H	a ₄ ^H
<u>3aA</u>	6.00	(2N)	1.85 3.10
<u>3bA</u>	6.00	(2N)	- -
<u>3cA</u>	5.90	(2N)	2.00 -
<u>3dA</u>	5.80	(2N)	1.65 3.30
<u>3eA</u>	6.10	(2N)	- 3.00
<u>3fA</u>	6.20	(2N)	2.10 -

Tab. 1 Kopplungskonstanten der Benzoxadiazinyle 3 (in Gauss)

LM: Benzol

(a₃^H und a₅^H < Linienbreite)

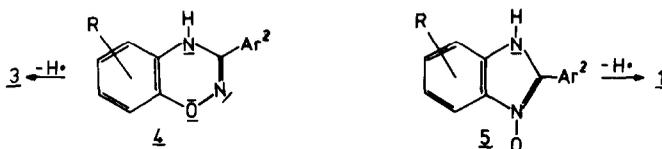
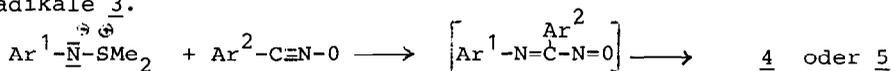
Die Spektren von 3 sind durch zwei gleich große Stickstoffkopplungskonstanten charakterisiert, was auf eine etwa gleichmäßige Delokalisierung des ungepaarten Elektrons zwischen den beiden Stickstoffatomen hindeutet.

Der g-Faktor von 2.0041 (3aA) liegt im für Aminyl-Radikale typischen Bereich⁵⁾. Die Spektren von 1 unterscheiden sich deutlich durch ihre geringere Gesamtlänge und den g-Faktor. 1dC : $g = 2.0058$

Kopplungskonstanten von 1dA, 1aB, 1cB, 1dB, 1aC, 1cC, 1dC, 1eC, 1fC :

$$a_{(\text{NO})}^{\text{N}} = 4.5 - 5.2; a^{\text{N}} = 1.4 - 2.0; a_{3,5}^{\text{H}} = 1.9 - 2.4; a_{2,4}^{\text{H}} = 0.3 - 0.6 \text{ G.}$$

Zur eindeutigen Absicherung der Struktur von 3 wurden die 1.2.4-Benzoxadiazine 4aA, 4cA und 4dA aus den entsprechenden N-Aryl-S.S-dimethylsulfimiden und Benzoxadiazinonitriloxid dargestellt⁶⁾, neben 4dA isolierten wir dabei überraschenderweise auch 5dA. Oxidation von 4 mit Bleidioxid in benzolischer Lösung ergab direkt die Radikale 3.



Bei der Umsetzung von N-Aryl-S.S-dimethylsulfimiden mit 2.4.6-Trimethyl- bzw. 2.4.6-Trimethoxy-benzonitriloxid entstanden Benzimidazol-N-oxide 5, wie wir unabhängig von Shiraishi et.al.⁷⁾ fanden. Die Parallelität der Reaktionswege bei der Oxidation der Amidoxime 2 und bei der Umsetzung der Sulfimide mit den Nitriloxiden läßt den Schluß zu, daß in beiden Fällen der Ringschluß auf der gleichen Stufe der Reaktion, nämlich auf der Stufe der intermediär gebildeten Nitroso-imine erfolgt.

1) Aus der Staatsexamensarbeit von Bernd August, Marburg 1978

2) H.G. Aurich und K. Stork, Chem. Ber. 108, 2764 (1975)

3) Die Angabe über den oxidativen Ringschluß von 2aA zu 1aA loc. cit. 2) ist unrichtig. Das Ergebnis konnte nicht reproduziert werden.

4) Bei dem als 3.5.6-Triphenyl-1.2.4-oxadiazinyl beschriebenen Radikal (K. Volkamer und H.W. Zimmermann, Chem. Ber. 103, 296 (1970)) muß es sich tatsächlich um das 3.5.6-Triphenyl-1.2.4-oxadiazinyl-4-oxid handeln, wie der g-Faktor (2.0062) und ein Vergleich der Kopplungskonstanten mit denen der analogen 1.2.4-Benzoxadiazinyl-4-oxide (loc. cit. 2)) zeigen.

5) S. Terabe und R. Konaka, J.C.S. Perkin II, 1973, 369

6) T.L. Gilchrist, C.J. Harris, F.D. King, M.E. Peek und C.W. Rees, J.C.S. Perkin I, 1976, 2161 und dort zitierte frühere Arbeiten.

7) S. Shiraishi, T. Shigemoto und S. Ogawa, Bull. Chem. Soc. Japan 51, 563 (1978)