

AMINYLOXIDE (NITROXIDE)-XXVI¹

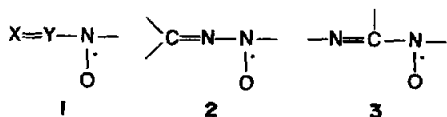
ESR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNG VON HYDRAZONYLOXIDEN. ERMITTLUNG DER SPINDICHTEVERTEILUNG

HANS G. AURICH*, INGRID LOTZ² und W. WEISS
Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg, Lahnberge, D-3550 Marburg/Lahn, Deutschland

(Received in Germany 22 April 1977; Received in the U.K. for publication 1 October 1977)

Abstract—The so-called "Bergmann oxide" **4a** and the related compounds **4b-f** dissociate reversibly to the corresponding radicals **5** at elevated temperatures. Analysis of the ESR spectra reveals that in **5a-f** the unpaired electron is delocalized over the entire molecule. On the other hand the strongly reduced spin density at the β -carbon atom in **5b-i** as well as in **7** indicates a twisting about the N,N-bond in these radicals, whereas in **5g** the bond between the β -carbon atom and the group Ar¹ is twisted. The results of spin density calculations for radicals **5** are in agreement with the experimentally estimated spin densities. In spin trap experiments with nitrosobenzene or nitrones respectively, **5a** reacts at the β -carbon atom, indicating this position as the most reactive one.

Im Rahmen unserer Arbeiten über Aminyloxide mit konjugierten Doppelbindungssystemen **1** beschäftigten wir uns mit Hydrazonyloxiden **2**. Sowohl das chemische Verhalten als auch die Spindichteverteilung dieser Radikale war im Vergleich zu den Amidinyloxiden **3** von besonderem Interesse.



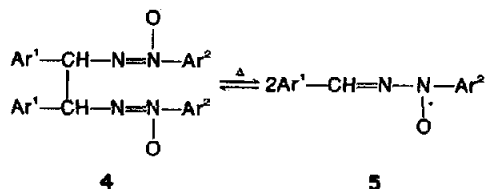
Bildung von N-Phenyl-aldehydhydrazone-N-oxiden und Analyse ihrer ESR-Spektren

Woodward und Wintner³ konnten zeigen, dass den Produkten der Oxidation von N-Aryl-aldehydhydrazonen mit Perbenzoesäure die Struktur **4** zukommt und stellten in einem Fall fest, dass ein temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen **4** und dem Hydrazonyloxid-Radikal **5** existiert. Dieses Radikal wurde von Maki⁴ ESR-spektroskopisch nachgewiesen, ohne dass jedoch weitere Einzelheiten veröffentlicht wurden.

Wir fanden, dass das 1,2-Diphenyläthylen-bis-NNO-azoxybenzol (Bergmann-Oxid) **4a** in Toluol bei erhöhter Temperatur in das Radikal **5a** dissoziiert und erhielten bei etwas über 100° ein sehr gut aufgelöstes ESR-Spektrum (Abb. 1).

Die verschiedenen substituierten Radikale **5b-f** wurden durch Erhitzen von Suspensionen von **4b-f** in Toluol auf 80–100°, die Radikale **5g-i** durch Erhitzen von Suspensionen von **4g-i**, in 3,5-Di-tert-butyltoluol auf 80–90° ESR-spektroskopisch vermessen.

Die ESR-Signale von **5a-f** verschwinden sofort nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wieder vollständig, die von **5g-i** dagegen sehr viel langsamer. So erhält man von **5g-i** auch noch zwei h nach dem Erhitzen gut aufgelöste ESR-Spektren, hier tritt erst nach etwa 24 h überhaupt kein Signal mehr auf. Die Radikale sind auch bei erhöhter Temperatur relativ beständig und erleiden keine Folgereaktionen. So lässt sich beispielsweise nach zweistündigem Erhitzen einer Suspension des "Bergmann-Oxids" **4a** in Benzol unter Rückfluss die gesamte Menge an **4a** unverändert isolieren.



Das ESR-Spektrum von **5a** ist sehr kompliziert. Direkt kann man nur $a^{\text{N}} = 9,6 \text{ G}$ ablesen. Durch verschiedenartige Substitution (**5b-f**) konnten schliesslich alle

Tabelle 1. ESR-Kopplungskonstanten der N-Phenyl-arylaldehydhydrazoneoxide **5**

| | Ar ² = C ₆ H ₅ | a _{N=O} ^N | a _{N=C} ^N | a _{CH} ^H | Ar ¹ a _{o,p} ^H | a _m ^H | Ar ² a _{o,p} ^H | a _m ^H |
|----------------|---|-------------------------------|-------------------------------|------------------------------|--|-----------------------------|--|-----------------------------|
| a | C ₆ H ₅ | 9.6 | 2.28 | 6.9 | 1.53 | 0.76 | 2.28 | 0.76 |
| b ^a | C ₆ H ₅ | 9.6 | 2.28 | 1.1 ^b | 1.53 | 0.76 | 2.28 | 0.76 |
| c | C ₆ D ₅ | 9.6 | 2.28 | 6.9 | 0.2 ^b | 0.1 ^b | 2.28 | 0.76 |
| d | C ₆ H ₅ [C(CH ₃) ₂] ₂ -3,5 | 9.6 | 2.1 | 6.65 | 1.4 | — | 2.1 | 0.7 |
| e | C ₆ H ₄ -C(CH ₃) ₃ -4 | 9.6 | 2.28 | 7.1 | 1.53 | 0.76 | 2.28 | 0.76 |
| f | C ₆ H ₄ -F-4 ^c | 9.6 | 2.28 | 7.65 | 1.53 | 0.76 | 2.28 | 0.76 |
| g | C ₆ H ₄ -CH ₃ -2 | 10.5 | 1.0 | 4.5 | d | d | 2.6 | 0.9 |
| h | C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃ -2,4,6 | 9.5 | 0.8 | 1.0 | d | d | 2.7 | 1.0 |
| i | C ₆ H ₂ (OCH ₃) ₃ -2,4,6 | 9.5 | 0.8 | 1.0 | d | d | 2.7 | 1.0 |

^aCD statt CH; ^ba^D; ^ca^F = 3,8 G; ^d < Linienbreite.

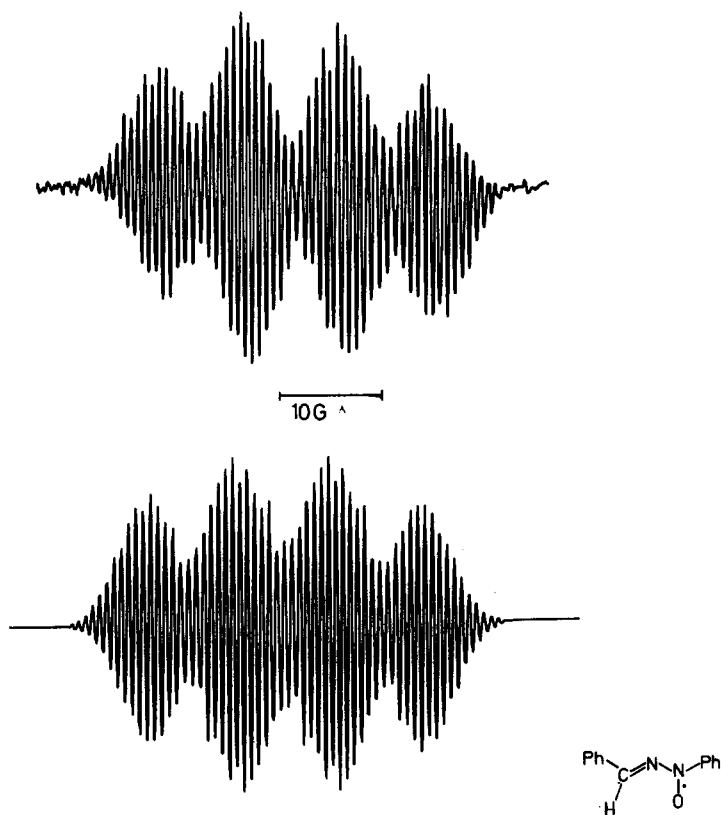


Abb. 1. ESR-Spektrum des Radikals 5a mit theoretischer Rekonstruktion

Kopplungskonstanten ermittelt und zugeordnet werden. Die mit den ermittelten Kopplungskonstanten durch Computersimulation erhaltene theoretische Rekonstruktion stimmt gut mit dem experimentellen Spektrum überein (Abb. 1). Schon geringfügige Änderungen einer einzigen Kopplungskonstanten (z.B. a_{CH}^{H} um 0,1 G) können das Gesamtbild des rekonstruierten Spektrums völlig verändern.

Die Spektren der Radikale 5g-i unterscheiden sich sehr deutlich von denen von 5a-f, wobei ihre viel geringere Gesamtausdehnung auffällt. Das ist ganz offensichtlich insbesondere darauf zurückzuführen, dass die Protonen des Phenylkerns Ar^1 nicht mehr zur Aufspaltung des Spektrums beitragen.

Bildung von Ketonhydrazonyloxiden und Analyse ihrer ESR-Spektren

Ahrens und Berndt⁵ erhielten bei ihren Untersuchungen von Hydrazoneyl-Radikalen das

Hydrazonyloxid 7f durch Bestrahlen des N-Phenylhydrazons 6f in Gegenwart von Di-*tert*-butylperoxid, *tert*-Butylhydroperoxid und Luftsauerstoff. Wir konnten die Radikale 7a-e durch Oxidation der entsprechenden N-Phenylhydrazone 6 mit *m*-Chlorperbenzoesäure in Lösung erzeugen. Radikale 7 mit zwei Alkylresten R^1 und R^2 konnten jedoch nur nachgewiesen werden, wenn wenigstens einer dieser Reste sterisch besonders anspruchsvoll ist. Im Gegensatz zu den Radikalen 5 liegt hier schon bei Raumtemp. eine merkliche Radikalkonzentration vor, die durch leichtes Erwärmen noch erhöht werden konnte. Die ESR-Spektren wurden entweder bei Raumtemp. oder bei 30-50° aufgenommen. Die Radikale 7 waren nur wenige h in der Lösung stabil. Bei stärkerem Erwärmen der Lösung tritt keine weitere Zunahme der Radikalkonzentration ein, und es liessen sich auch keine Radikaldimeren isolieren. Es findet also in diesem Fall offensichtlich keine reversible Dimerenbildung statt.

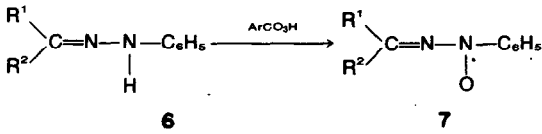
7a-e liessen sich aus 6a-e auch durch Bestrahlung in

Tabelle 2. ESR-Kopplungskonstanten der Radikale 7 und 11

| | R^1 | R^2 | a_{NO}^{N} | $a_{\text{N}=\text{C}}^{\text{N}} a_{\text{R}^1, \text{R}^2}^{\text{H}}$ | $a_{\text{o,p}}^{\text{H}}$ | a_{m}^{H} | |
|-----------------|---|----------------------------|----------------------------|--|-----------------------------|---------------------------|-----|
| 7a | C_6H_5 | C_6H_5 | 9.2 | a | — | a | a |
| 7b | C_6H_5 | CH_3 | 9.8 | 1.0 | 1.0 (CH_3) | 2.75 | 0.9 |
| 7c | C_6H_5 | $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ | 10.4 | 0.85 | — | 2.4 | 0.9 |
| 7d | $\text{C}_{10}\text{H}_{15}^{\text{b}}$ | CH_3 | 9.8 | 1.0 | 1.0 (CH_3) | 2.8 | 0.9 |
| 7e | $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ | $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ | 10.75 | a | — | 2.5 | a |
| 7f ^c | $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ | $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ | 12.9 | 2.7 | — | 2.9 | a |
| 11 | — | — | 12.5 | 1.7 | | | |

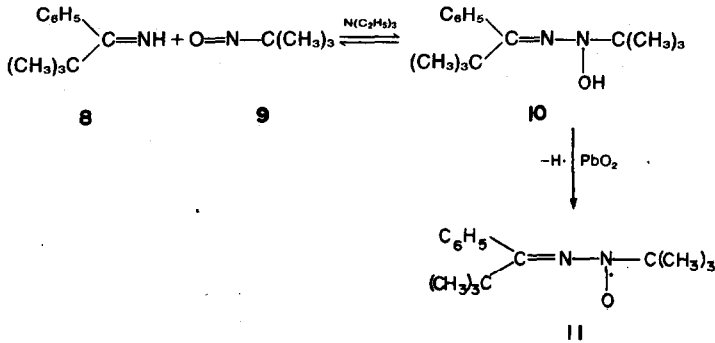
^aKopplungen nicht aufgelöst ^bl-Adamantyl

Gegenwart von Di-*tert*-butylperoxid, *tert*-Butylhydroperoxid und Luftsauerstoff erzeugen, dabei wurden die Radikale jedoch meist in geringerer Konzentration erhalten, ausserdem traten radikalische Folgeprodukte auf.



Das Spektrum von 7a ist sehr schlecht aufgelöst, so dass nur die Triplettaufspaltung zu erkennen ist. Am einfachsten ist das Spektrum von 7c zu interpretieren, da ausser den beiden Stickstoffatomen nur noch die Protonen des Phenylkerns an der Aminyloxidgruppe zur Aufspaltung beitragen. Die Aehnlichkeit der Spektren von 7b und 7d zeigt eindeutig, dass die Phenylprotonen des Restes R¹ nicht koppeln. Das von Ahrens und Berndt⁷ untersuchte Radikal 7f weicht in den Kopplungskonstanten ab, was sicher auf den grösseren sterischen Effekt der beiden *tert*-Butylgruppen zurückzuführen ist.

Hydrazonyloxide mit *tert*-Butylgruppe an der Aminyloxidgruppe konnten nach beiden Methoden nicht erhalten werden. Die Erzeugung des Radikals 11 gelang schliesslich durch Umsetzung des Imins 8 mit 2-Methyl-2-nitrosopropan (9) in Gegenwart von Triäthylamin und Bleidioxid, das die Zwischenstufe 10 oxidiert.



Im ESR-Spektrum von 11 sind erwartungsgemäss nur die Kopplungen der beiden Stickstoffatome zu erkennen, diese Kopplungskonstanten nehmen wegen der verringerten Delokalisierungsmöglichkeiten grössere Werte an.

Die Spindichteverteilung

Mit Hilfe der McConnell-Beziehung (1) und der vereinfachten Beziehung (2) lassen sich aus den ermittelten Kopplungskonstanten die Spindichten an den einzelnen Positionen der Radikale berechnen.

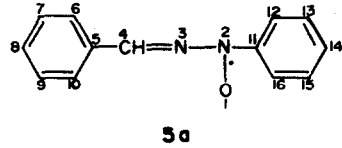
$$(1) a^{\text{H}} = Q_{\text{CH}}^{\text{H}} \times \rho^{\text{c}} \quad Q_{\text{CH}}^{\text{H}} = -27.0 \text{ G}$$

$$(2) a^{\text{N}} = Q_{\text{NN}}^{\text{N}} \times \rho^{\text{N}} \quad \begin{array}{l} \text{N}-\text{O} \\ | \\ \text{N}=\text{C} \end{array} \quad \begin{array}{l} Q_{\text{NN}}^{\text{N}} = 33.1 \text{ G} \\ Q_{\text{NN}}^{\text{N}} = 15.3 \text{ G} \end{array}$$

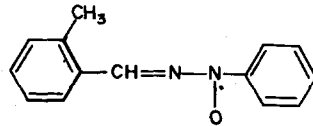
Wir konnten zeigen⁷, dass sich mit $Q_{\text{NN}}^{\text{N}} = 33.1 \text{ G}$ die Spindichte am Aminyloxid-Stickstoff einer Reihe von verschiedenen Aminyloxid-Typen eindeutig bestimmen lässt, problematischer ist dagegen die Anwendung des für das zweite Stickstoffatom von Amidinyloxiden ab-

geleiteten Wertes $Q_{\text{NN}}^{\text{N}} = 15.3 \text{ G}$ für die Ermittlung von ρ^{N} in Hydrazonyloxiden.

In der Tabelle 3 sind die so abgeleiteten experimentellen Spindichten von 5a und 5g den nach der Methode von McLachlan⁸ theoretisch berechneten Spindichten gegenübergestellt, für deren Ermittlung Störparameter benutzt worden sind, deren allgemeine Anwendbarkeit sich bei einem Vergleich von experimentellen und berechneten Spindichten verschiedenster Aminyloxide gezeigt hat⁹.



5a



5g

Für 5a ergibt sich aus den experimentell ermittelten Spindichten (für die "blinden" Positionen 5 und 11 wurden die berechneten Werte benutzt) aus der Differenz zur Gesamtspindichte 1 für ρ^{O} ungefähr 0.36,

Tabelle 3. Experimentell ermittelte und berechnete Spindichten von 5a und 5g

| Pos. | 5a | | 5g | |
|------|----------------------|---------------------------------|----------------------|---------------------------------|
| | $\rho_{\text{exp.}}$ | $\rho_{\text{ber.}}^{\text{c}}$ | $\rho_{\text{exp.}}$ | $\rho_{\text{ber.}}^{\text{c}}$ |
| 1 | — | 0.399 | — | 0.445 |
| 2 | 0.289 | 0.263 | 0.317 | 0.297 |
| 3 | (-0.150) | -0.073 | (-0.065) | -0.060 |
| 4 | 0.256 | 0.233 | 0.166 | 0.174 |
| 5 | — | -0.030 | — | -0.004 |
| 6 | 0.057 | 0.044 | — | 0.003 |
| 7 | -0.028 | -0.019 | — | -0.002 |
| 8 | 0.057 | 0.049 | — | 0.003 |
| 11 | — | -0.041 | — | -0.055 |
| 12 | 0.084 | 0.067 | 0.096 | 0.090 |
| 13 | -0.28 | -0.030 | -0.033 | -0.042 |
| 14 | 0.084 | 0.076 | 0.096 | 0.101 |

*Für die Berechnungen wurden die folgenden Parameter benutzt:

| λ | h_0 | $h_{2(\text{N})}$ | $h_{3(\text{N})}$ | $k_{1,2}$ | $k_{2,3}$ | $k_{3,4}$ | $k_{4,5}$ | $k_{2,11}$ |
|-----------|-------|-------------------|-------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|
| 5a | 1.3 | 1.5 | 0.4 | 1.6 | 1.0 | 1.2 | 0.9 | 1.0 |
| 5g | 1.3 | 1.5 | 0.4 | 1.6 | 0.9 | 1.3 | 0.3 | 1.1 |

allgemein $k_{6,7} = k_{9,10} = k_{12,13} = k_{15,16} = 1.1$, alle übrigen $k = 1.0$.

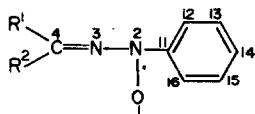
für $5g$ ρ^0 zu etwa 0.40. Diese Werte stimmen mit den theoretisch berechneten Werten für ρ^0 befriedigend überein. Die Hydrazonyloxide $5a$ und $5g$ weisen also im Vergleich zu den entsprechenden Amidinyloxiden $3(\rho^0 \sim 0.5)$ und den meisten anderen Aminyloxiden⁷ eine relativ geringere Spindichte am Sauerstoffatom auf.

Der Vergleich der Spindichten von $5a$ und $5g$ zeigt, dass in $5g$ eine Verdrillung um die Bindung C4-C5 eine Delokalisierung des ungepaarten Elektrons in den methylsubstituierten Phenylkern verhindert. Dieser Effekt wurde in den Berechnungen durch Verminderung des Resonanzintegrals ($k_{4,5}$ 0.9 \rightarrow 0.3) simuliert.

Eine andere Spindichteverteilung ergibt sich bei den Hydrazonyloxiden $5h$ und i . Hier beträgt die Spindichte in der 4-Position nur noch 0.037, was den Schluss zulässt, dass eine erhebliche Verdrillung um die N,N-Bindung vorliegt und daher das ungepaarte Elektron im wesentlichen an der Aminyloxidgruppe und im dazu benachbarten Phenylkern anzutreffen ist. Die ganz ähnlichen Kopplungskonstanten von $7b$ und $7d$ lassen auch für diese Radikale auf eine Verdrillung um die N,N-Bindung schliessen. Die Methylgruppe am C-Atom 4 erlaubt mit Hilfe der Beziehung $a_{CH_3}^H = Q_{C-CH_3}^H \times \rho^C$ ($Q^H = 29.3^{10}$) eine Berechnung von ρ_4 , die $\rho_4 = 0.034$ ergibt und damit eine weitere Übereinstimmung mit $5h$ und i anzeigt. Ausserdem wird deutlich, dass kein Unterschied zwischen dem Phenylkern und dem aliphatischen Adamantylrest als Substituent R^1 besteht.

In den Radikalen $7c$ und e lässt sich keine Aussage mehr über die Spindichte in der 4-Stellung machen, die nicht sehr veränderten Kopplungskonstanten lassen aber eine grundsätzlich ähnliche Spindichteverteilung wie in $7b$ und d vermuten. Dagegen scheinen die beiden *tert*-Butylgruppen am C-Atom 4 in dem von Ahrens und Berndt⁵ dargestellten $7f$ doch eine stärkere Veränderung der Geometrie zu bewirken.

Besonders auffällig ist, dass für $5g$ einerseits und $5h$ bzw. $7b$ andererseits gleiche bzw. sehr ähnliche Werte für a_3^N gefunden wurden, während die berechneten negativen Spindichten für diese Position sich natürlich stark unterscheiden ($5g: \rho_3^N = -0.060$, $5h/7b: \rho_3^N = -0.018$). Dieser scheinbare Widerspruch lässt sich



$5h$: $R^1 = C_6H_2(CH_3)_3 - 2.4.6$; $R^2 = H$
 $7b$: $R^1 = C_6H_5$; $R^2 = CH_3$.

Tabelle 4. Experimentell ermittelte und berechnete Spindichten von $5h$ und $7b$

| Pos. | $5h$ exp. | $7b$ exp. | $5h/7b^a$ ber. |
|------|--------------|--------------|-------------------|
| 1 | — | — | 0.503 |
| 2 | 0.286 | 0.295 | 0.343 |
| 3 | — | — | 0.018 |
| 4 | 0.037 | 0.034 | 0.036 |
| 11 | — | — | -0.068 |
| 12 | 0.100 | 0.102 | 0.098 |
| 13 | -0.037 | -0.033 | -0.048 |
| 14 | 0.100 | 0.102 | 0.105 |

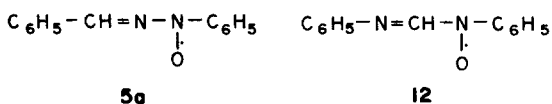
^aFür die Berechnungen wurden im Vergleich zu $5a$ und $5g$ (Tab. 3) die folgenden Parameter verändert:
 $k_{2,3} = 0.4$ (etwa 65° Verdrillung), $k_{3,4} = 1.3$ $k_{2,11} = 1.1$.

erklären, wenn man berücksichtigt, dass bei wachsender Verdrillung um die N,N-Bindung eine Wechselwirkung des ursprünglich in der Molekülebene liegenden freien Elektronenpaares am N^3 mit der Aminyloxidgruppe resultiert, die zu einem positiven Anteil von Spindichte an diesem Stickstoffatom führen sollte.

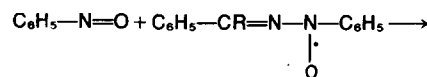
Da dieser Effekt bei den Berechnungen nicht mit berücksichtigt werden konnte, muss man die Möglichkeit in Betracht ziehen, dass in den Verbindungen $5h-i$ und 7 die Kopplungskonstante a_3^N eine positive Spindichte an diesem N-Atom repräsentiert und nicht wie in $5g$ oder auch $5a-f$ eine negative. Wegen des komplexen Kopplungsmechanismus ist in diesem Falle natürlich auch keine Aussage über die Grösse dieser Spindichte möglich. So kann man auch bestenfalls nur feststellen, dass in den Radikalen $5h-i$ und 7 ρ^0 wahrscheinlich zwischen 0.4 und 0.5 liegt.

Reaktionen von Hydrazonyloxiden

Besonders interessant erscheint ein direkter Vergleich der Eigenschaften des Hydrazonyloxids $5a$ mit dem entsprechenden Amidinyloxid 12 . Während 12 bei Raumtemperatur in benzolischer Lösung mehrere h stabil ist ($\rho/2 \sim 9$ h)⁶, auch bei tieferer Temperatur in anderen Lösungsmitteln nicht dimerisiert, sich aber bei Einengen der Lösung zur Trockene zersetzt, liegt $5a$ nur bei erhöhter Temperatur in einer zum ESR-spektroskopischen Nachweis ausreichenden Konzentration vor und dimerisiert beim Abkühlen auf Raumtemperatur reversibel unter C-C-Verknüpfung. Das lässt darauf schliessen, dass $5a$ ähnlich wie die Vinylaminyloxide¹¹ eine ausgeprägte Reaktivität am β -C-Atom besitzt, während bei 12 eine ähnliche Reaktivität am β -N-Atom nicht vorhanden ist.

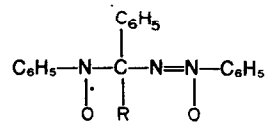


Spin-trap-Reaktionen von $5a$ bzw. $5b$ bestätigen das. So erhält man in einer Suspension von $5a$ oder $5b$ in Benzol bei Zugabe einer benzolischen Lösung von Nitrosobenzol 13 bereits bei Raumtemperatur das ESR-Spektrum des Spin-Addukts 14 oder 15 .



13

$5a$: $R = H$
 $5b$: $R = D$



14 : $R = H$

15 : $R = D$

Auch mit den Nitronen 16 oder 17 entstehen die Spinaddukte 18 und 19 , allerdings muss in diesem Falle die Lösung leicht erwärmt werden.

Tabelle 6. Dargestellte 1,2-Diaryläthylen-bis-NNO-azoxybenzole 4

| | Ar ¹ | Schmp. (°C) %Ausb. | Summenformel (Mol.-Masse) | | Analysen | | | IR(cm ⁻¹) (in CCl ₄) | MS (M ⁺ /2) |
|-----------------|---|---|--|--------------|----------------|--------------|----------------|---|---------------------------|
| | | | | | C | H | N | | |
| 4a | C ₆ H ₅ | 200–203 Lit. ¹⁵ : 201 (58) | C ₂₆ H ₂₂ N ₄ O ₂ (422.4) | ber. gef. | 73.91 73.34 | 5.25 5.24 | 13.26 13.12 | 1490 1310 | 211 |
| 4b ^a | C ₆ H ₅ | 201–203 (64) | C ₂₆ H ₂₀ D ₂ N ₄ O ₂ (424.4) | ber. gef. | 73.58 73.43 | — — | 13.20 13.12 | 1490 1320 | 212 |
| 4c ^b | C ₆ D ₅ | 200 (60) | C ₂₆ H ₁₂ D ₁₀ N ₄ O ₂ (432.4) | ber. gef. | 72.22 72.01 | — — | 12.95 12.86 | 1480 1320 | 216 |
| 4d | C ₆ H ₃ [C(CH ₃) ₃] ₂ -3,5 | 182–184 (52) | C ₄₂ H ₅₄ N ₄ O ₂ (646.8) | ber. gef. | 77.98 79.03 | 8.41 8.43 | 8.66 8.55 | 1430 1320 | 323 |
| 4e | C ₆ H ₄ -C(CH ₃) ₃ -4 | 210 (55) | C ₃₄ H ₃₈ N ₄ O ₂ (534.6) | ber. gef. | 76.37 75.37 | 7.16 6.80 | 10.48 10.62 | 1480 1380 | 267 |
| 4f | C ₆ H ₄ -F-4 | 186–188 (50) | C ₂₆ H ₂₀ F ₂ N ₄ O ₂ (458.4) | ber. gef. | 68.30 68.18 | 4.37 4.35 | 12.21 12.23 | 1480 1320 | 229 |
| 4g | C ₆ H ₄ -CH ₃ -2 | 193 (38) | C ₂₈ H ₂₆ N ₄ O ₂ (450.5) | ber. gef. | 74.64 75.05 | 5.82 5.91 | 12.44 12.25 | 1470 1300 | 225 |
| 4h | C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃ -2,4,6 | 175 (18) | C ₃₂ H ₃₄ N ₄ O ₂ (506.6) | ber. gef. | 75.86 75.86 | 6.76 6.75 | 11.06 10.90 | 1480 1300 | 253 |
| 4i | C ₆ H ₂ (OCH ₃) ₃ -2,4,6 | 180 (34) | C ₃₂ H ₃₄ N ₄ O ₈ (602.3) | ber. gef. | 63.77 63.66 | 5.69 5.63 | 9.34 8.04 | 1480 1320 | 301 |

^aCD statt CH; Deuteriumgehalt 98% (bestimmt nach K. Biemann, *Mass Spectrometry*, S. 204). McGraw Hill, New York 1972.

^bDeuteriumgehalt 96%.

ESR-Röhrchen wurde dann in der Temperaturzelle des ESR-Geräts auf Temperaturen zwischen 90° und 120° erhitzt.

Keton-N-phenyl-hydrazone-N-oxide 7

Aetherische Lösungen der Hydrazone 6a, b und e wurden 20–30 min. lang mit einem geringen Ueberschuss von *m*-Chlorperbenzoesäure behandelt, anschliessend wurde mit Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser säurefrei gewaschen, die Aetherphase getrocknet und der Aether abgezogen. Nach Aufnahme des Rückstandes wurde bei 30–50° gemessen: 7a in Benzol, 7b in 3,5-Di-*tert*-butylbenzol, 7e in Aether. Die Radikale 7c und d wurden nach Oxidation von 6c und d in Toluol mit einem geringen Ueberschuss an *m*-Chlorperbenzoesäure direkt bei 30–50° vermessen.

tert-Butylphenylketon-N-*tert*-butylhydrazone-N-oxid 11

Eine benzolische Lösung von *tert*-Butylphenylketimin wird mit einem Ueberschuss von Triäthylamin und wenig 2-Methyl-2-nitrosopropan versetzt und 10–20 min. geschüttelt. Nach Zugabe von Bleidioxid kann 11 ESR-spektroskopisch vermessen werden. Sein Spektrum ist überlagert von dem des Di-*tert*-butylaminyloxids.

Spin-trap-Reaktionen

(a) Mit Nitrosobenzol. Eine kleine Menge von 4a bzw. 4b wird in Benzol suspendiert und mit einem geringen Ueberschuss an Nitrosobenzol versetzt. Nach 3 min. kann 14 bzw. 15 vermessen werden, ohne dass die Probe erwärmt wurde.

(b) Mit Nitronen. Zu einer Suspension von 4a in Benzol gibt man einen geringen Ueberschuss an N-Benzyliden-anilin-N-oxid 16 bzw. N-Benzyliden-N-*tert*-butylamin-N-oxid 17 und erwärmt kurz auf 40–60°. Danach lassen sich die ESR-Spektren von 18 bzw. 19 aufnehmen. Wird ein Gemisch von 17 und 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenol zugesetzt, so wird ausschliesslich das Radikal 19 gebildet.

1,2-Diaryläthylen-bis-NNO-azoxybenzole 4

Die Arylaldehydphenylhydrazone werden entsprechend der Vorschrift von Bergmann¹⁵ mit einer ätherischen Lösung von *m*-Chlorperbenzoesäure (ca. 10% Ueberschuss) übergossen. Nach kurzer Zeit geht das Hydrazone in Lösung und nach einer oder mehreren h beginnt die Abscheidung des Produktes. 4a-c, e und f, werden nach einem Tag abgesaugt, 4f-h erst nach mehreren Tagen. Zur Gewinnung von 4d wird die Aetherphase mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und zweimal mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat wird der Aether abdestilliert. Das erhaltene Öl kristallisiert nach Behandeln mit Petroläther (Daten s. Tabelle 6).

D₁-Benzaldehyd wurde nach Seebach¹⁶ dargestellt. D₅-Benzaldehyd wurde von der Fa. Merck bezogen.

Danksagung—Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

LITERATUR

- ¹XV. Mitteil, H.G. Aurich, G. Bach, K. Hahn, G. Küttner und W. Weiss, *J. Chem. Res. (S)*, 122 (1977). *J. Chem. Res. (M)* 1544 (1977).
- ²Teil der Dissertation I. Lotz, Univ. Marburg (1976).
- ³R.B. Woodward und C. Wintner, *Tetrahedron Lettess*, 2693 (1969).
- ⁴l.c.³, Fussnote 11.
- ⁵W. Ahrens und A. Berndt, *Tetrahedron Letters*, 3741 (1974).
- ⁶H.G. Aurich und F. Baer, *Chem. Ber.* 101, 1770 (1968).
- ⁷H.G. Aurich, K. Hahn, K. Stork und W. Weiss, *Tetrahedron* 33, 969 (1977).
- ⁸A.D. McLachlan, *Mol. Phys.* 3, 233 (1960).
- ⁹H.G. Aurich, E. Deuschle und I. Lotz, *J. Chem. Res. (S)* 248 (1977); *J. Chem. Res. (M)* 2878 (1977).

- ¹⁰R. W. Fessenden und R. H. Schuler, *J. Chem. Phys.* **39**, 2147 (1963).
- ¹¹H.G. Aurich, K. Hahn und K. Stork, *Angew. Chem.* **87**, 590 (1975); *Angew. Chem. Int. Edit.* **14**, 551 (1975).
- ¹²C.M. Camaggi und M.J. Perkins, *J. Chem. Soc. Perkin II*, 507 (1972).
- ¹³G.E. Coates und L.E. Sutton, *J. Chem. Soc.*, 1187 (1948).
- ¹⁴E.G. Rozantsev, *Free Nitroxyl Radicals*, Plenum Press, S. 120 ff. New York (1970).
- ¹⁵M. Bergmann, R. Ulpts und C. Witte, *Ber. Deut. Chem. Ges.* **56**, 679 (1923).
- ¹⁶D. Seebach, B.W. Erickson und G. Singh, *J. Org. Chem.* **31**, 4303 (1966).