

Elektronenspinresonanz p-substituierter Diarylstickstoffoxyde

Von PETER H. H. FISCHER * und FRANZ A. NEUGEBAUER

Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Institut für Chemie, Heidelberg

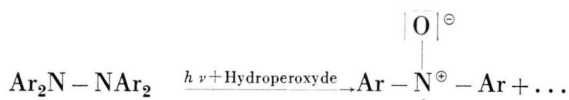
(Z. Naturforsch. **19 a**, 1514—1517 [1964]; eingegangen am 12. September 1964)

In solvents containing hydroperoxides, tetraarylhydrazines decompose in the presence of light to yield the corresponding diarylnitric-oxides. High-resolution ESR-spectra of five p-substituted members were recorded, and all coupling constants as well as the *g*-values measured. These differ considerably from those of the corresponding diarylamino-radicals.

Löst man Tetraphenylhydrazin in handelsüblichem „reinem“ Xylol oder Toluol ohne Lichtausschluß, so beobachtet man nach wenigen Minuten eine leichte Braunfärbung. Solche Lösungen liefern unter Sauerstoffausschluß hochaufgelöste ESR-Spektren. Verwendet man streng peroxydfreies Xylol unter Lichtausschluß, so erhält man im Falle von Tetra-(p-methoxy-phenyl)-hydrazin das ESR-Spektrum des entsprechenden Diarylstickstoffs¹, während Tetraphenylhydrazin und seine Tetra-p-fluor-, Tetra-p-brom- und Tetra-p-methyl-Derivate bei Raumtemperatur kein ESR-Signal liefern. Ein Zusatz von Cumolhydroperoxyd oder Benzoylperoxyd in Gegenwart von Licht führt aber sofort zu den mit handelsüblichem Xylol gefundenen ESR-Spektren.

Daraus ergibt sich, daß die gefundenen Radikale durch die im handelsüblichen Xylol oder Toluol enthaltenen Hydroperoxyde im Licht erzeugt werden. Die aus Tetraphenylhydrazin und Tetra-(p-methoxy-phenyl)-hydrazin entstehenden ESR-Spektren sind identisch mit denjenigen von zum Vergleich hergestelltem Diphenyl- und Di-(p-methoxy-phenyl)-

stickstoffoxyd. Es entstehen also aus den Tetraarylhydrazinen die entsprechenden Diarylstickstoffoxyde:



Diese Reaktion erinnert an die von Möbius und SCHNEIDER² gefundene Oxydation von Diphenylpikryl-hydrazyl mit tert.-Butyl- und Cumolhydroperoxyd zu Diphenylstickstoffoxyd.

Die ESR-Spektren und ihre theoretische Rekonstruktion mit den ermittelten Kopplungskonstanten zeigen die Abbildungen 1–5. In Tab. 1 sind die mittels der Protonenresonanz gemessenen *g*-Faktoren (Fehlerbreite $\pm 0,0001$) und die gefundenen Kopplungskonstanten ($\pm 0,01$ Gauß) zusammengefaßt. ESR-Spektren des Diphenyl- und des Di-(p-methoxy-phenyl)-stickstoffoxyds sind bereits gemessen worden³. Die Kopplungskonstanten stimmen bis auf Unterschiede, die auf Solvatationseffekte zurückzuführen sind, mit unseren Werten überein.

| Aryl | <i>g</i> | <i>a</i> _N | <i>a</i> _{O-H} | <i>a</i> _{m-H} | <i>a</i> _{p-H} | <i>a</i> _{p-F} | <i>a</i> _{p-CH₃} | <i>a</i> _{p-OCH₃} |
|--------------------|----------|-----------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|
| Phenyl | 2,0056 | 9,66 | 1,84 | 0,79 | 1,84 | | | |
| Phenyl * | 2,0055 | 9,66 | 1,83 | 0,79 | 1,83 | | | |
| p-Tolyl | 2,0055 | 9,79 | 1,93 | 0,79 | | | 1,93 | |
| p-Methoxy-phenyl | 2,0055 | 10,06 | 1,89 | 0,75 | | | | 0,21 |
| p-Methoxy-phenyl * | 2,0055 | 10,07 | 1,89 | 0,74 | | | | 0,21 |
| p-Fluor-phenyl | 2,0056 | 10,37 | 1,96 | 0,83 | | 4,54 | | |
| p-Brom-phenyl | 2,0068 | 9,30 | 1,84 ** | 0,85 ** | | | | |

* Präparativ hergestellte Substanz. ** Fehlerbreite $\pm 0,05$ Gauß.

Tab. 1. *g*-Faktoren und Kopplungskonstanten (in Gauß) der Diarylstickstoffoxyde in Xylol.

* National Research Council Postdoctoral Fellow. Jetzige Adresse: Dept. of Chemistry, University of British Columbia, Vancouver 8, B. C. Canada.

¹ F. A. NEUGEBAUER u. P. H. H. FISCHER, Chem. Ber., im Druck.

² K. Möbius u. F. SCHNEIDER, Z. Naturforsch. **18 a**, 428 [1963].

³ R. HOSKINS, J. Chem. Phys. **25**, 788 [1956]. — Y. DEGUCHI, Bull. Chem. Soc., Japan **35**, 260 [1962]. — K. UMEMOTO, Y. DEGUCHI u. H. TAKAKI, Bull. Chem. Soc., Japan **36**, 560 [1963] und andere.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

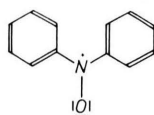
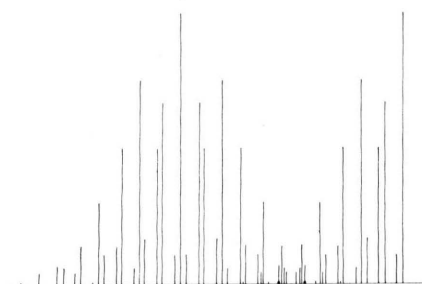
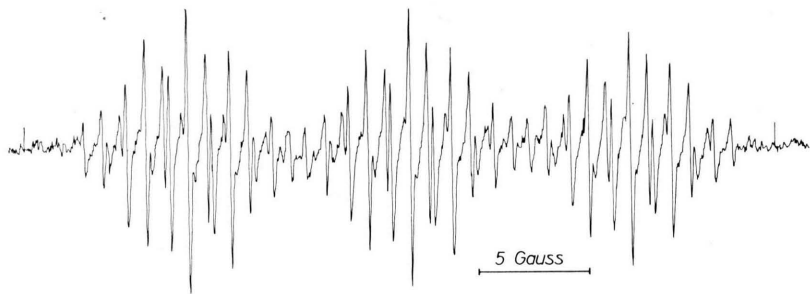


Abb. 1. ESR-Spektrum des Diphenylstickstoffoxyds in Xylol zusammen mit seiner theoretischen Rekonstruktion.

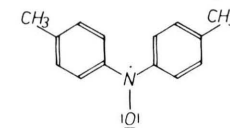
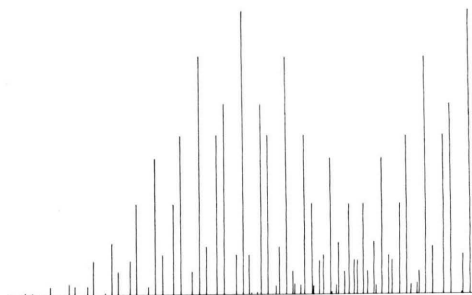
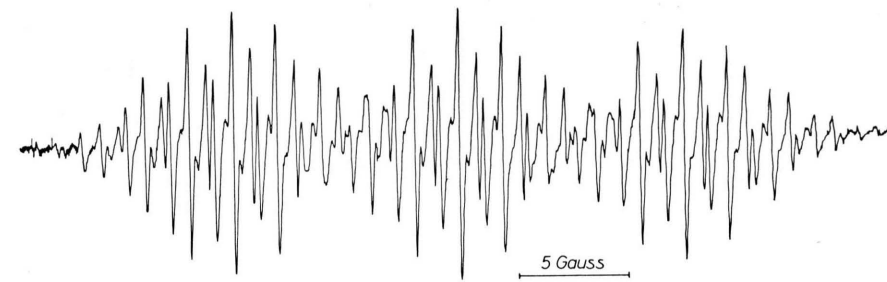


Abb. 2. ESR-Spektrum des Di-p-tolyl-stickstoffoxyds in Xylol zusammen mit seiner theoretischen Rekonstruktion.

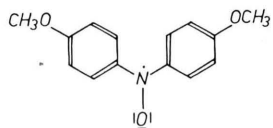
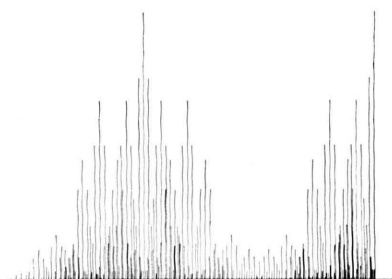
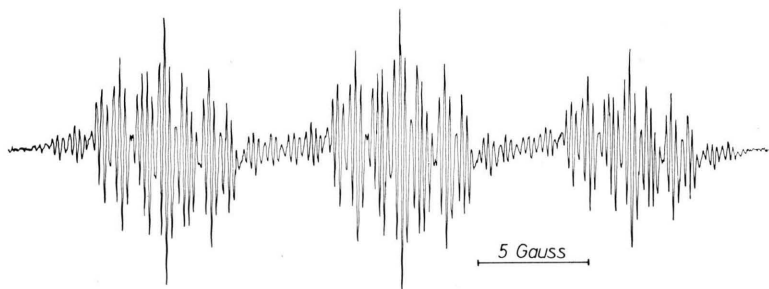


Abb. 3. ESR-Spektrum des Di-(p-methoxy-phenyl)-stickstoffoxyds in Xylol zusammen mit seiner theoretischen Rekonstruktion.

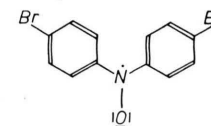
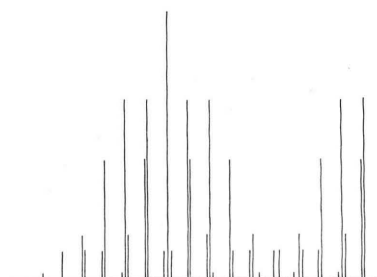
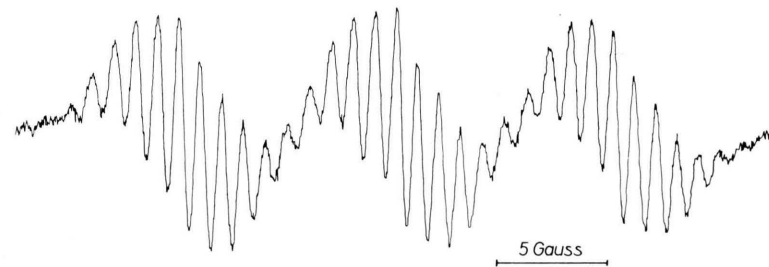


Abb. 4. ESR-Spektrum des Di-(p-brom-phenyl)-stickstoffoxyds in Xylol zusammen mit seiner theoretischen Rekonstruktion.

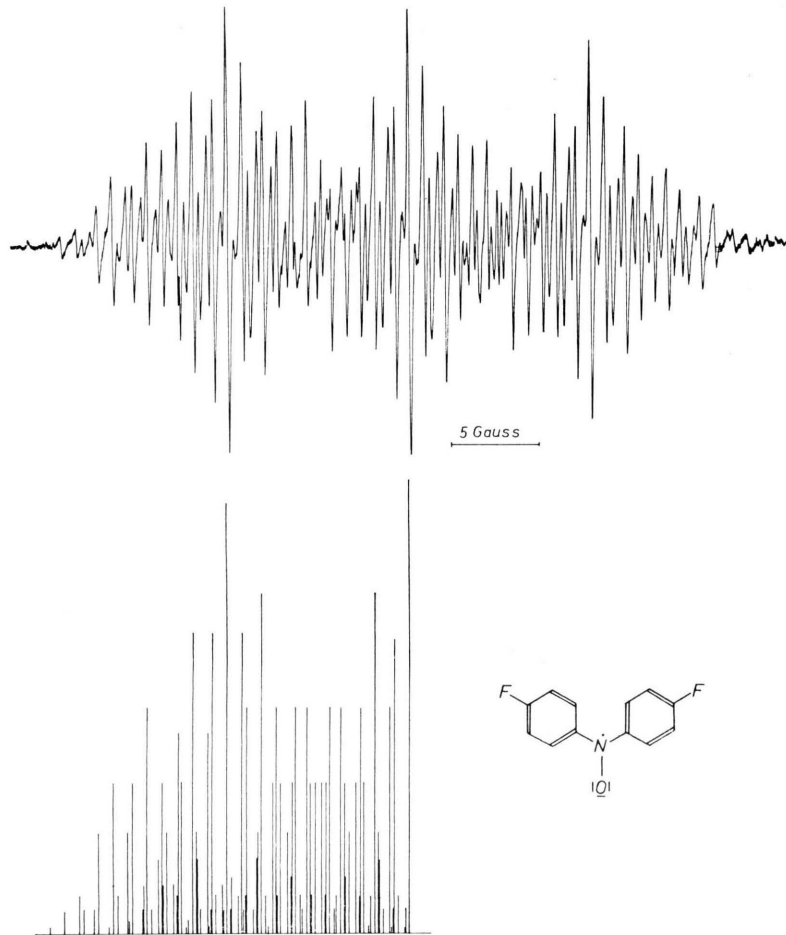


Abb. 5. ESR-Spektrum des Di-(p-fluor-phenyl)-stickstoffoxyds in Xylol zusammen mit seiner theoretischen Rekonstruktion.

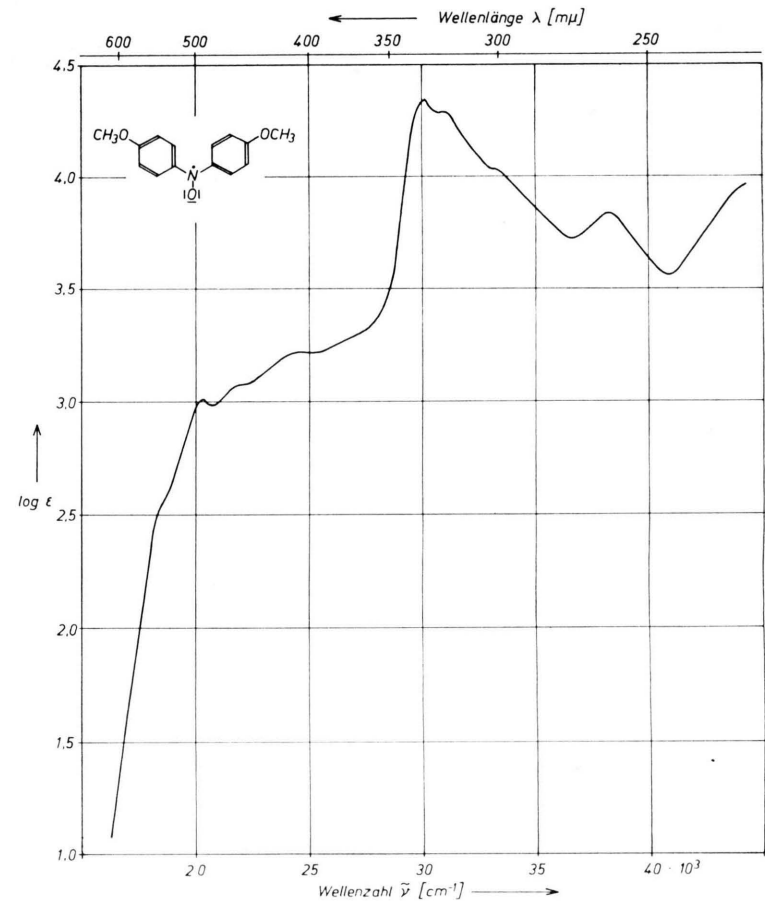


Abb. 6. Optisches Spektrum des Di-(p-methoxy-phenyl)-stickstoffoxyds in Di-oxan: $\lambda_{\text{max}1}$ 493 $\text{m}\mu$ ($\epsilon=1020$), $\lambda_{\text{max}2}$ 407 $\text{m}\mu$ ($\epsilon=1645$), $\lambda_{\text{max}3}$ 333 $\text{m}\mu$ ($\epsilon=21\,900$), $\lambda_{\text{max}4}$ 323 $\text{m}\mu$ ($\epsilon=19\,350$), $\lambda_{\text{max}5}$ 262 $\text{m}\mu$ ($\epsilon=6850$).

Die gemessenen g -Faktoren stimmen, bis auf den des Di-(p-brom-phenyl)-stickstoffoxyds, innerhalb der Fehlergrenze überein. Der höhere g -Faktor des Di-(p-brom-phenyl)-stickstoffoxyds beruht, wie auch die auffallende Linienverbreiterung der Hyperfeinstruktur-Komponenten, auf der stärkeren Spin-Bahn-Kopplung, die der Bromsubstituent mit seinem hohen Atomgewicht verursacht.

Alle ESR-Spektren zeigen die durch den Stickstoffkern ($I=1$) verursachte Aufspaltung in 3 Gruppen. Die Kopplungskonstanten a_N , a_{O-H} und a_{m-H} zeigen nur geringe Abweichungen voneinander ($\pm 5\%$). Der Einfluß der verschiedenen p-Substituenten auf die Verteilung des ungepaarten Elektrons erweist sich als klein. Die gefundene Kopplungskonstante des p-Fluorsubstituenten ist, wie auch andere Beispiele⁴ gezeigt haben, entschieden größer als die von dem p-Proton hervorgerufene Kopplung. In unserem Falle ist das Verhältnis $a_{p-F}/a_{p-H} = 2,50$. Die gegenüber den entsprechenden Diarylstickstoff-Radikalen¹ um die Hälfte niedrigeren Kopplungskonstanten der Ringsubstituenten zeigen die hohe Aufenthaltswahrscheinlichkeit des ungepaarten Elektrons am Sauerstoff der zentralen NO-Gruppe.

Bei gleichartig substituierten Diarylstickstoffen und Diarylstickstoffoxyden sind in den ESR-Spektren theoretisch gleiche Linienzahlen und Intensitätsverhältnisse ($O^{16}, I=0$) zu erwarten. Der große Unterschied in den Kopplungskonstanten der Ringsubstituenten zwischen Diarylstickstoffen und Diaryl-

stickstoffoxyden ermöglicht, neben den unterschiedlichen g -Faktoren, eine Zuordnung solcher ESR-Spektren zu den einzelnen Radikaltypen.

Sämtliche ESR-Spektren der Diarylstickstoffoxyde zeigen eine magnetfeldabhängige Intensitätsveränderung. Die Intensitätsverminderung der Stickstoffhyperfeinstruktur-Komponenten mit zunehmendem Feld beruht auf der nicht vernachlässigbaren Anisotropie des g -Faktors und der Anisotropie der Hyperfeinwechselwirkung⁵. Dieser Effekt wurde im Falle des Diphenylstickstoffoxyds und des Di-(p-methoxy-phenyl)-stickstoffoxyds bereits von DEGUCHI³ beobachtet und eingehend behandelt.

Herrn Prof. Dr. RICHARD KUHN danken wir für die Förderung dieser Arbeit und Herrn Prof. Dr. K. H. HAUSSER für die großzügige Unterstützung.

Experimentelles

Die ESR-Spektren wurden mit einem Varian-Spektrometer V-4500 mit 100 kHz-Feldmodulation und einem 12-Zoll-Magneten aufgenommen. Das Magnetfeld eichten wir direkt mit einem Protonenresonanz-Magnetometer. Das optische Spektrum nahmen wir mit dem Cary-Modell 14 auf. Zur ESR-Messung wurden 10^{-4} -molare Lösungen der Tetraarylhydrazine¹ in handelsüblichem Xylol bei Tageslicht 10 Minuten mit Stickstoff durchspült und im Vakuum abgeschmolzen.

Die Vergleichssubstanzen Diphenylstickstoffoxyd und Di-(p-methoxy-phenyl)-stickstoffoxyd erhielten wir nach bekannten Vorschriften^{6, 7}.

⁴ A. H. MAKI u. D. H. GESKE, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 1852 [1961]. — D. H. ANDERSON, P. J. FRANK u. H. S. GUTOWSKY, J. Chem. Phys. **32**, 196 [1960] und andere.

⁵ H. M. McCONNELL, J. Chem. Phys. **25**, 709 [1956] und andere.

⁶ H. WIELAND u. K. ROTH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**, 216 [1920].

⁷ K. H. MEYER u. G. BRILLOTH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**, 1480 [1919]. — K. H. MEYER u. W. REPPE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **54**, 330 [1921].