

Aminyloxide¹⁾, XII²⁾

Nachweis und Reaktionen des Benzotriazolyl-1-oxid-Radikals

Hans Günter Aurich* und Wolfram Weiss³⁾

Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg,
D-3550 Marburg/Lahn, Lahnberge

Eingegangen am 9. März 1973

Durch Oxidation des 1-Hydroxybenzotriazols (**4**) erhält man unter Sauerstoffausschluß das Benzotriazolyl-1-oxid-Radikal (**5**), in Gegenwart von Sauerstoff das Benzotriazolyl-1,3-dioxid (**6**). **5** reagiert unter N₂-Abspaltung mit Benzol und Thiophen zu den Sekundärradikalen **9** bzw. **10**, mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester zu **11** und mit 2,4,6-Trimethoxybenzonitril-oxid zu **8c**.

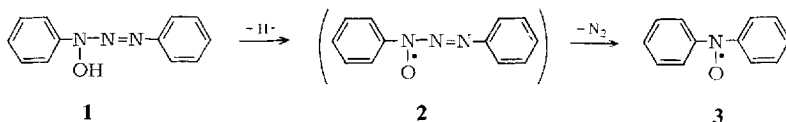
Aminyl Oxides¹⁾, XII²⁾

Determination and Reactions of Benzotriazolyl 1-Oxide

Oxidation of 1-hydroxybenzotriazole (**4**) in the absence of oxygen yields benzotriazolyl 1-oxide (**5**), whereas in the presence of oxygen benzotriazolyl 1,3-dioxide (**6**) is formed. The reaction of **5** with benzene, thiophene, dimethyl acetylenedicarboxylate or 2,4,6-trimethoxybenzonitrile oxide results in nitrogen evolution and the formation of the product radicals **9**, **10**, **11** and **8c**, respectively.

Darstellung und Nachweis des Benzotriazolyl-1-oxids (**5**)

Im Rahmen unserer Untersuchungen über Aminyl-oxide mit mesomeriefähigen Gruppen in Nachbarstellung zum Radikalzentrum versuchten wir vor Jahren 1,3-Diphenyltriazenyl-1-oxid (**2**) darzustellen, konnten aber bei der Oxidation des 1-Hydroxy-1,3-diphenyltriazens (**1**) nur das nach Stickstoffabspaltung entstandene Diphenylaminyl-oxid (**3**) nachweisen⁴⁾. Zum gleichen Ergebnis kam später auch eine sowjetische Arbeitsgruppe⁵⁾.



¹⁾ Anstelle der bisher üblichen Bezeichnung Nitroxide verwenden wir jetzt den systematischen Namen Aminyl-oxide (IUPAC-Regeln C-81.2 und B-5).

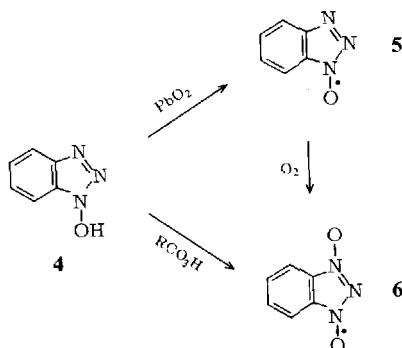
²⁾ XI. Mittel.: H. G. Aurich und W. Weiss, Chem. Ber. **105**, 2389 (1972).

³⁾ Teil der geplanten Dissertation W. Weiss, Univ. Marburg.

⁴⁾ H. G. Aurich und F. Baer, Tetrahedron Lett. **1965**, 3879.

⁵⁾ G. A. Abakumov, V. K. Cherkasov und G. A. Razuvaev, Dokl. Akad. Nauk SSSR **197**, 823 (1971), engl. Übersetzung S. 265 [C. A. **75**, 34823 j (1971)].

Es gelang uns jetzt, als erstes Triazenyl-*N*-oxid das Benzotriazolyl-1-oxid (**5**) ESR-spektroskopisch nachzuweisen. Man erhält **5** durch Oxidation von 1-Hydroxybenzotriazol (**4**) mit Bleidioxid bei Ausschluß von Luftsauerstoff in verschiedenen Lösungsmitteln.



Das Radikal bleibt in Chloroform tagelang unverändert erhalten, in allen anderen von uns untersuchten Lösungsmitteln ist es jedoch sehr unbeständig und nur unmittelbar nach der Oxidation nachweisbar. In einigen Fällen führt der Zerfall von **5** zur Bildung von Sekundärradikalen, wie die ESR-spektroskopische Untersuchung zeigt.

Schon die Oxidation von **4** mit Bleidioxid in Gegenwart von Sauerstoff ergibt nicht **5**, sondern direkt das deutlich stabilere Benzotriazolyl-1,3-dioxid (**6**), das auch mit *m*-Chlorperbenzoesäure als Oxidationsmittel entsteht.

Ein Vergleich der Kopplungskonstanten von **5** mit denen der entsprechenden Benzimidazolyl-1-oxide **7** und von **6** mit denen der Benzimidazolyl-1,3-dioxide **8** (Tab. 1) zeigt die Ähnlichkeit der Spindichteverteilung in den analog gebauten Radikalen **5** und **7** bzw. **6** und **8** und stützt unsere Strukturzuordnung.

Lösungen der Radikale **7** wurden durch Oxidation der entsprechenden 1-Hydroxybenzimidazole mit Bleidioxid hergestellt. **8a** und **8b** sind schon länger bekannt⁶⁾, infolge besserer Auflösung der ESR-Spektren konnten wir die Kopplungskonstanten aller Kerne ermitteln.

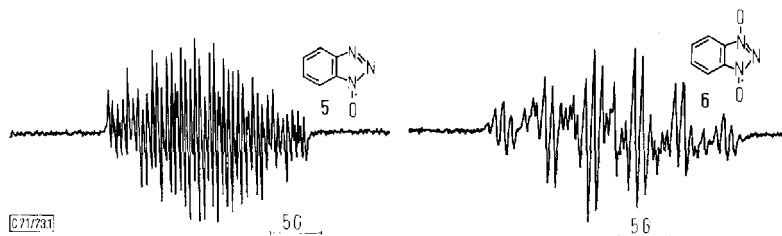


Abb. 1. ESR-Spektren von **5** und **6**

⁶⁾ A. T. Balaban, P. J. Halls und A. R. Katritzky, Chem. Ind. (London) **1968**, 651.

Tab. I. Kopplungskonstanten⁷⁾ der Radikale **5**, **6**, **7** und **8** (in Gauß)

	X	a_{N1}	a_{N3}	a_X	a_{H4}	a_{H5}	a_{H6}	a_{H7}	Lösungs- mittel
5	N	4,4	1,6	0,5 (1 N)	0,6	3,0	0,6	3,0	CHCl ₃
7a	C—H	4,30	2,18	0,43 (1 H)	0,3	1,95	0,85	1,95	C ₆ H ₆
7b	C—CH ₃	4,68	2,18	0,32 (3 H)	0,31	2,12	0,63	2,12	C ₆ H ₆
7c	C—C ₆ H ₅	4,75	1,65	—	0,3	2,2	0,5	2,2	C ₆ H ₆
6	N	4,04	4,04	2,81 (1 N)	0,84	0,84	0,84	0,84	C ₆ H ₆
8a	C—CH ₃	4,26	4,26	2,77 (3 H)	0,74	1,00	1,00	0,74	C ₆ H ₆
8b	C—C ₆ H ₅	4,20	4,20	0,50 (3 H) 0,20 (2 H)	0,75	0,95	0,95	0,75	C ₆ H ₆
8c	C—C ₆ H ₂ (OCH ₃) ₃ ³⁻ (2,4,6)	4,30	4,30	0,15 (2 H)	0,78	0,97	0,97	0,78	CHCl ₃

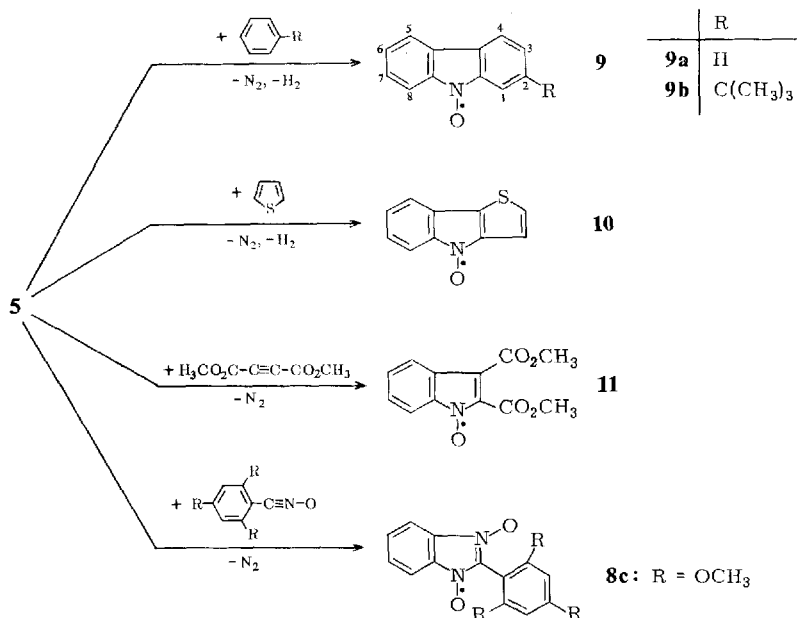
⁷⁾ Die angegebenen Kopplungskonstanten wurden in allen Fällen durch Rekonstruktion der Spektren bestätigt.

1-Hydroxy-2-(2,4,6-trimethoxyphenyl)benzimidazol-3-oxid, dessen Oxidation zu **8c** führt, synthetisierten wir nach *Quilico*⁸⁾ aus Nitrosobenzol und 2,4,6-Trimethoxybenzonitril-oxid in Chloroform.

Die Zuordnung der Protonenkopplungskonstanten in **7** und **8** gelang mittels geeigneter Substitution⁹⁾.

Bildung von Sekundärradikalen aus Benzotriazolyl-1-oxid (**5**)

Bei der Oxidation von **4** in Benzol tritt das Radikal **5** nur kurzzeitig auf. Als radikalisches Folgeprodukt bildet sich das Carbazolyl-9-oxid (**9a**)¹⁰⁾, das durch Reaktion von **5** mit dem Lösungsmittel entsteht. Das zeigt sowohl die direkte Umsetzung von in Chloroform gelöstem **5** mit Benzol zu **9a**, als auch die Bildung von 1,2,3,4-Tetra-deuteriocarbazolyl-9-oxid (**9a-D₄**) bei Verwendung von [D₆]Benzol als Lösungsmittel (Abb. 2).

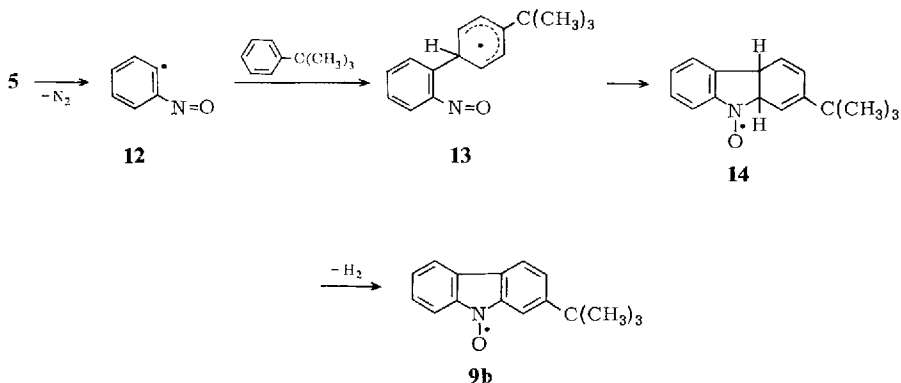


Einen Hinweis auf den Reaktionsmechanismus gibt die Oxidation von **4** in *tert*-Butylbenzol. Wie das ESR-Spektrum des entsprechenden Carbazolyl-9-oxids zeigt, befindet sich die *tert*-Butylgruppe in 2- oder 4-, nicht aber in 3-Stellung (vgl. Tab. 2 und Lit.¹⁰⁾). Wir folgern daraus, daß zunächst aus **5** unter Stickstoffabspaltung das *o*-Nitrosophenyl-Radikal (**12**) entsteht, welches das *tert*-Butylbenzol in der *p*- (oder *o*-) Stellung angreift. Über die Zwischenstufen **13** und **14** bildet sich dann das Carbazolyl-9-oxid. Einen Angriff in der *p*-Position halten wir insbesondere auch aus sterischen Gründen für wahrscheinlicher als in der *o*-Position und bevorzugen daher die Struktur **9b** mit der *tert*-Butylgruppe in 2-Stellung.

⁸⁾ F. Minisci, R. Galli und A. Quilico, Tetrahedron Lett. **1963**, 785.

⁹⁾ H. G. Aurich, K. Stork und W. Weiss, unveröffentlichte Versuche, über deren Ergebnisse demnächst in einem anderen Zusammenhang berichtet werden wird.

¹⁰⁾ F. A. Neugebauer, H. Fischer, S. Bamberger und H. O. Smith, Chem. Ber. **105**, 2694 (1972).



Auch mit Thiophen reagiert **5** unter Bildung eines Sekundärradikals, dessen Kopplungskonstanten auf eine zu **9** analoge Struktur hinweisen. Infolge des Einflusses des Heteroatoms sind hier allerdings im Gegensatz zu **9** die Kopplungskonstanten aller Phenylprotonen unterschiedlich groß. Von den beiden Protonen des ankondensierten Thiophenrings trägt nur eines zur Hyperfeinstruktur des ESR-Spektrums bei ($a_H = 1.05$ G), was auf eine vergleichsweise geringe Spindichte im Thiophenring hindeutet. Aufgrund der Bevorzugung der α -Position bei der radikalischen Substitution von Thiophen¹¹⁾ ordnen wir dem Sekundärradikal die Struktur **10** zu, ohne die alternative Möglichkeit völlig ausschließen zu können.

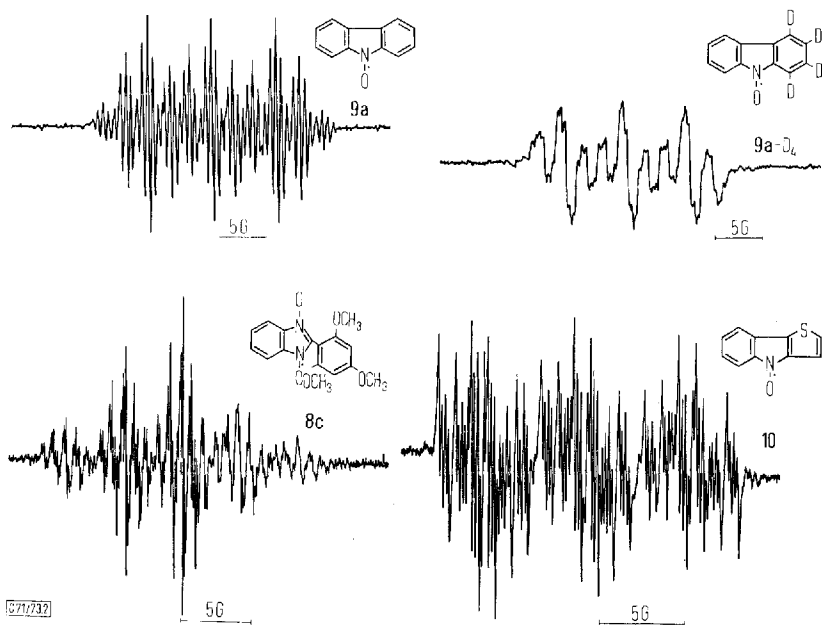


Abb. 2. ESR-Spektren der Sekundärradikale **9a**, **9a-D₄**, **10** und **8c**

¹¹⁾ G. Vernin, H. J.-M. Dou und J. Metzger, Bull. Soc. Chim. France 1972, 1173.

Tab. 2. Kopplungskonstanten⁷⁾ der Folgeprodukte von **5** in Chloroform (in Gauß)

	a_N	a_{sonstige}
9a	6.75	2.35 (4 H), 0.61 (4 H)
9a-D₄	6.75	2.35 (2 H), 0.61 (2 H), 0.41 (2 D), 0.1 (2 D)
9b	6.55	2.27 (4 H), 0.55 (3 H)
10	6.45	2.05 (1 H), 1.81 (1 H), 1.05 (1 H), 0.45 (1 H), 0.24 (1 H)
11	9.20	3.05 (1 H), 2.80 (1 H), 1.00 (2 H), 0.58 (3 H)

Schließlich kann auch bei der Reaktion von **5** mit offenkettigen π -Systemen wie Acetylendicarbonsäure-dimethylester und 2,4,6-Trimethoxybenzonitril-oxid die Radikalfunktion erhalten bleiben.

So bildet sich mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester ein Umsetzungsprodukt, für das uns die Struktur **11** sinnvoll erscheint, wie ein Vergleich der ESR-Parameter mit denen des 3-Hydroxy-2-methoxycarbonylindolyl-1-oxids¹²⁾ zeigt. Die kleinste Protonenaufspaltung wird hier durch eine der beiden Methylgruppen der Esterfunktionen verursacht.

In Gegenwart von 2,4,6-Trimethoxybenzonitriloxid wandelt sich **5** in das oben beschriebene 2-(2,4,6-Trimethoxyphenyl)benzimidazolyl-1,3-dioxid (**8c**) um. Ausgehend von der Feststellung *Gilberts* und *Normans*¹³⁾, daß Nitriloxide reaktive Radikale unter Bildung von Iminyl-oxiden (Iminoxylen) abfangen, ist für die Entstehung von **8c** der Weg über das *o*-Nitrosophenyl-Radikal (**12**) wenig wahrscheinlich. Wir nehmen vielmehr an, daß in diesem Fall die Addition des Nitriloxids an **5** vor der Stickstoffabspaltung beginnt.

Bei den hier beschriebenen Umwandlungen des Aminyloxids **5** handelt es sich um Reaktionen, in deren Verlauf die Aminyl-oxid-Gruppierung zwar verändert wird, sich aber letztlich wieder ausbildet. Wir haben schon früher Beispiele für solche Reaktionen von Aminyl-oxiden unter Beteiligung und Erhaltung der Radikalfunktion gefunden^{2,14)}.

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

Experimenteller Teil

1-Hydroxy-2-(2,4,6-trimethoxyphenyl)benzimidazol-3-oxid: Zur Lösung von 0.44 g (2 mmol) 2,4,6-Trimethoxybenzonitriloxid¹⁵⁾ in 20 ml Chloroform wurden 0.22 g (2 mmol) Nitrosobenzol in 10 ml Chloroform getropft. Nach 2stdg. Rühren bei Raumtemp. unter Lichtabschluß waren 90% des Reaktionsprodukts ausgefallen. Schmp. 198–200°C (aus Methanol). Die freie Base ist äußerst licht- und luftempfindlich. Sie ließ sich als Hydrochlorid aus heißem Chloroform mit HCl fällen. Schmp. 181°C.

[C₁₆H₁₇N₂O₅]Cl (352.8) Ber. C 54.47 H 4.86 N 7.94 Gef. C 54.43 H 4.86 N 7.85

¹²⁾ L. Lunazzi, G. F. Pedulli, G. Maccagnasi und A. Mangini, J. Chem. Soc. **B** 1967, 1072.

¹³⁾ B. C. Gilbert, V. Malatesta und R. O. C. Norman, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 3290 (1971).

¹⁴⁾ H. G. Aurich und K. Kabs, Angew. Chem. **82**, 63* (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **9**, 636 (1970).

¹⁵⁾ C. Grundmann und J. M. Dean, Angew. Chem. **76**, 682 (1964); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **3**, 585 (1964).

Darstellung der Radikallösungen

Benzotriazolyl-1-oxid (5): Eine Suspension von ca. 10 mg 1-Hydroxybenzotriazol (**4**)¹⁶⁾ in 1 ml Chloroform wurde in einem ESR-Doppelröhrchen²⁾ nach Entfernen des Sauerstoffs mit ca. 0.1 g PbO₂ 1 min intensiv geschüttelt und anschließend ESR-spektroskopisch vermessen.

Nach diesem Verfahren konnte **5** auch in anderen Lösungsmitteln wie Cyclohexan, Benzol, CCl₄, Aceton und Acetonitril kurzzeitig hergestellt werden. Besonders in stickstoff-haltigen Lösungsmitteln wie Pyridin, Pyrrol und *N,N*-Dimethylanilin trat starke Gasentwicklung ein; es ließ sich hier kein Radikal nachweisen.

Benzotriazolyl-1,3-dioxid (6)

a) Eine Suspension von 10 mg **4** in 1 ml der verschiedensten Lösungsmittel wurde im Reagenzglas in Gegenwart von Luft mit ca. 0.1 g PbO₂ 1 min intensiv geschüttelt. Nach Abfiltrieren und Entgasen wurde **6** ESR-spektroskopisch vermessen.

b) Eine Aufschlammung von 0.1 g **4** in 10 ml Benzol wurde mit 0.5 g *m*-Chlorperbenzoesäure versetzt, geschüttelt, abfiltriert und entgast.

Lösungen der *Benzimidazolyl-1-oxide 7* wurden wie **6** nach dem Verfahren a) durch Oxidation von 1-Hydroxybenzimidazol¹⁷⁾, 1-Hydroxy-2-methylbenzimidazol¹⁸⁾ und 1-Hydroxy-2-phenylbenzimidazol¹⁹⁾ in Benzol dargestellt. In der gleichen Weise wurden die Benzimidazolyl-1,3-dioxide **8b** und **8c** aus 1-Hydroxy-2-phenylbenzimidazol-3-oxid⁸⁾ und 1-Hydroxy-2-(2,4,6-trimethoxyphenyl)benzimidazol-3-oxid erhalten.

2-Methylbenzimidazolyl-1,3-dioxid (8a) wurde aus 1-Hydroxy-2-methylbenzimidazol wie **6** nach Verfahren b) dargestellt. Die Reaktionsdauer betrug hier jedoch ca. 1 h.

Umwandlungsprodukte von **5**

Die oben beschriebene Lösung von **5** in Chloroform wurde im ESR-Doppelröhrchen mit einem ca. 100fachen Überschuß an jeweiligem Reaktanden versetzt und ESR-spektroskopisch beobachtet:

Reaktand	Umwandlungs- produkt	Reaktions- dauer
Benzol	9a	15 min
[D ₆]Benzol	9a-D₄	15 min
<i>tert</i> -Butylbenzol	9b	25 min
Thiophen	10	30 min
Acetylendicarbon- säure-dimethylester	11	60 min
2,4,6-Trimethoxy- benzonitriloxid	8c	90 min

Die Radikale **9**, **10** und **11** wurden auch bei Verwendung der Reaktionspartner als Lösungsmittel erhalten.

Die ESR-Spektren wurden mit den Elektronenresonanzspektrometern Varian E 9 und E 15 aufgenommen.

¹⁶⁾ T. Zincke und P. Schwarz, Liebigs Ann. Chem. **311**, 332 (1900).

¹⁷⁾ R. Kuhn und W. Blau, Liebigs Ann. Chem. **615**, 106 (1958).

¹⁸⁾ S. v. Niementowski, Ber. Deut. Chem. Ges. **43**, 3012 (1910).

¹⁹⁾ G. W. Stacy, B. V. Etting und A. J. Papa, J. Org. Chem. **29**, 1537 (1964).