

AMINYLOXIDE (NITROXIDE)—XXIV<sup>1</sup>

## EMPIRISCHE ERMITTLUNG DER SPINDICHTEVERTEILUNG IN AMINYLOXIDEN

H. G. AURICH,\* K. HAHN,<sup>2</sup> K. STORK und W. WEISS

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

(Received in Germany 23 July 1976; Received in the UK for publication 22 November 1976)

**Abstract**—<sup>17</sup>O-Labelled aminyloxides 1–8 (dialkyl-, alkylaryl-, diaryl-, acylaminyloxides and amidinyloxides) have been prepared by various methods. The ESR spectra of 1a and 4 have been measured in various solvents, showing a very good correlation between  $a^N$  respectively  $a^O$  and the  $E_T$ -values of solvents. From the solvent-dependence of the coupling constants of 1a  $Q$ -values have been evaluated for the simplified equation  $a' = Q_N \times \rho^N$  ( $Q_{NN}^N = 33.1$  G;  $Q_{OO}^O = 35.3$  G). These values were used to calculate the spin density  $\rho^N$  and  $\rho^O$  of the aminyloxides 1–8. The  $Q$ -values are shown to be reasonable by summation of the spin density of all positions for the radicals 4–7, which gives one with only small deviations. In most of these radicals in which the unpaired electron is delocalized into the conjugated  $\pi$ -system  $\rho^N$  is reduced significantly, as compared to dialkyl-aminyloxides, whereas  $\rho^O$  is only lowered to a small extent.

Obwohl Aminyloxide eine sehr gut untersuchte Klasse von Radikalen darstellen,<sup>3</sup> ist die Spindichteverteilung innerhalb der Aminyloxidgruppe insbesondere in solchen Radikalen mit konjugierten  $\pi$ -Systemen (z.B. Phenylresten) weitgehend unklar. Einmal gibt es bisher nur wenige Aminyloxide, deren <sup>17</sup>O-Kopplungskonstanten an <sup>17</sup>O-markierten Radikalen ermittelt worden sind<sup>4</sup> und zum anderen ist für die  $Q$ -Parameter der Karplus-Fraenkel-Beziehungen (1) und (2), die eine Verbindung zwischen den experimentell ermittelten Kopplungskonstanten und den Spindichten am Stickstoff  $\rho^N$  und am Sauerstoff  $\rho^O$  herstellen, eine Reihe von sehr unterschiedlichen Werten vorgeschlagen worden.

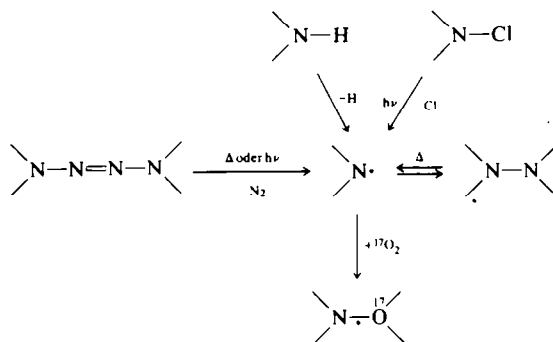
$$a^N = Q_{NN}^N \times \rho^N + Q_{OO}^N \times \rho^O \quad (1)$$

$$a^O = Q_{OO}^O \times \rho^O + Q_{NN}^O \times \rho^N. \quad (2)$$

So wurden selbst für einfache Aminyloxide, bei denen nur eine Delokalisierung des ungepaarten Elektrons zwischen N und O möglich ist, Werte von  $\rho^N = 0.2$  bis  $\rho^N = 0.9$  diskutiert.<sup>3a,5</sup> Erst zwei neuere Untersuchungen, die auf der Bestimmung der isotropen und anisotropen Kopplungskonstanten an <sup>17</sup>O-markierten Dialkylaminyloxiden basieren, ergaben, dass die Spindichte an beiden Zentren ungefähr gleich gross ist ( $0.55 \leq \rho^N \leq 0.79$  und  $0.53 \geq \rho^O \geq 0.30$ ;<sup>4c</sup>  $0.4 \leq \rho^N \leq 0.54$  und  $0.6 \geq \rho^O \geq 0.46$ <sup>4d</sup>). Dabei wurde in beiden Arbeiten von sehr verschiedenen  $Q$ -Werten ausgegangen. Für Aminyloxide mit konjugierten  $\pi$ -Systemen waren keine zuverlässigen Aussagen möglich, weil bisher nur ein derartiges <sup>17</sup>O-markiertes Radikal—nämlich 6d—untersucht worden war.<sup>4f</sup> Ziel der vorliegenden Arbeit war es, durch Bestimmung von  $a^N$  und  $a^O$  einfacher Aminyloxide in Abhängigkeit von der Lösungsmittelpolarität  $Q$ -Parameter zu ermitteln, deren allgemeine Gültigkeit dann an einer Reihe von <sup>17</sup>O-markierten Aminyloxiden verschiedener Struktur überprüft werden sollte. Auf diese Weise hofften wir, zu zuverlässigen Aussagen über die Spindichteverteilung in Aminyloxiden mit konjugierten  $\pi$ -Systemen zu kommen.

Darstellung der <sup>17</sup>O-markierten Aminyloxide

Im ESR-Röhrchen wurden in Gegenwart von wenigen ml O<sub>2</sub>-Gas, das mit dem <sup>17</sup>O-Isotop angereichert war (10% bzw. 40% <sup>17</sup>O-Gehalt) auf verschiedenen Wegen die entsprechenden Aminyl-Radikale erzeugt, die dann mit dem Sauerstoff zu den Aminyloxiden reagierten.



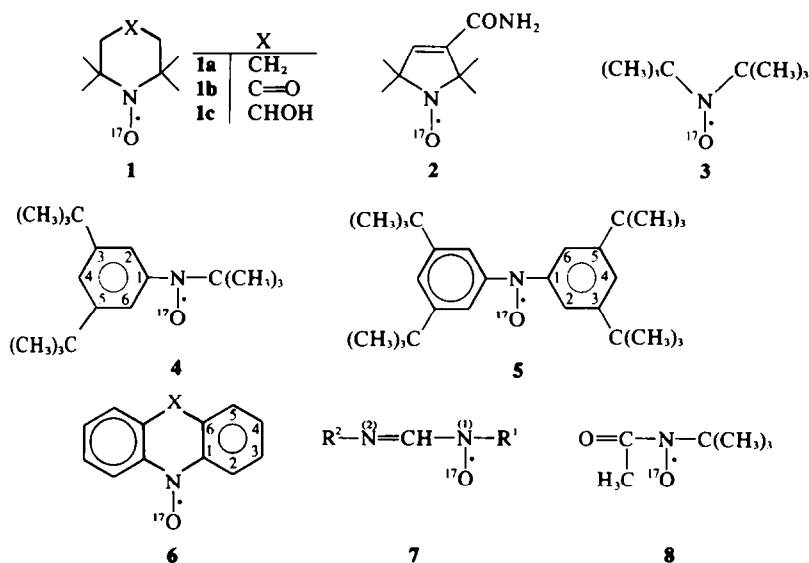
**Weg A.** Die thermische oder photochemische Zersetzung der Tetrazene gestattet die Darstellung von 1a<sup>4c</sup> und 4 in einer Reihe von Lösungsmitteln in einer für die Bestimmung von  $a^O$  ausreichenden Konzentration. Damit war die für die Ermittlung der Lösungsmittelabhängigkeit erforderliche absolute Reinheit des Lösungsmittels gewährleistet.

**Weg B.** Radikal 5 konnte durch thermische Zersetzung des Hydrazins in analoger Weise erhalten werden.

**Weg C.** Durch Wasserstoffabstraktion aus den Aminen, die mit Hilfe von *tert*-Butoxy- oder 2-Cyanpropyl-2-Radikalen in verschiedenen Lösungsmitteln oder Lösungsmittelgemischen auf unterschiedliche Weise durchgeführt wurde, erhielt man die Radikale 1b,<sup>4d</sup> 1c, 2, 3,<sup>4c</sup> 6a–c und 7a–b.

**Weg D.** Durch Bestrahlung des *N-tert*-Butyl-*N*-chloracetamids wurde 8 dargestellt.

Die Kopplungskonstanten der Radikale 1–8 sind in den Tabellen zusammengefasst.

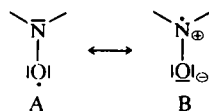


	X	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
<b>6a</b>	$\text{C}(\text{CH}_3)_2$	<b>7a</b> $\text{C}(\text{CH}_3)_3$	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$
<b>6b</b>	**	<b>7b</b> $\text{C}_6\text{H}_3[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2 - 3.5$	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$
<b>6c</b>	O	<b>7c*</b> $\text{C}(\text{CH}_3)_3$	$\text{C}_6\text{H}_5$
<b>6d**</b>	S	<b>7d*</b> $\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5$

\*\*Carbazol    \*nicht <sup>17</sup>O-markiert

#### Ermittlung von *Q*-Parametern aus der Lösungsmittelabhängigkeit von $a^N$ und $a^O$

Steigende Lösungsmittelpolarität verschiebt die Spindichteverteilung in Aminyloxiden stärker zur polaren Grenzformel B. Eine Korrelation zwischen  $a^N$  und den  $E_T$ -Werten als empirischem Lösungsmittelparameter<sup>6,7</sup> ist in vielen Fällen beobachtet worden.



In den Radikalen **1a** und **4** fanden wir entsprechend mit steigender Lösungsmittelpolarität ein Ansteigen von  $a^N$  und ein Absinken von  $a^O$ . Sowohl für  $a^N$  als auch für  $a^O$  ergab sich eine sehr gute Korrelation mit den  $E_T$ -Werten.

Die von Hayat und Silver<sup>4d</sup> in verschiedenen Lösungsmitteln ermittelten Werte  $a^N$  und  $a^O$  des 2,2,6,6-Tetramethyl-piperidonyloxids lassen dagegen keine direkte Korrelation mit den  $E_T$ -Werten erkennen.

Da in Dialkylaminyloxiden wie **1a** die Delokalisierung des ungepaarten Elektrons in die benachbarten Alkylreste sehr gering ist, erscheint die Annahme  $\rho^N + \rho^O \approx$

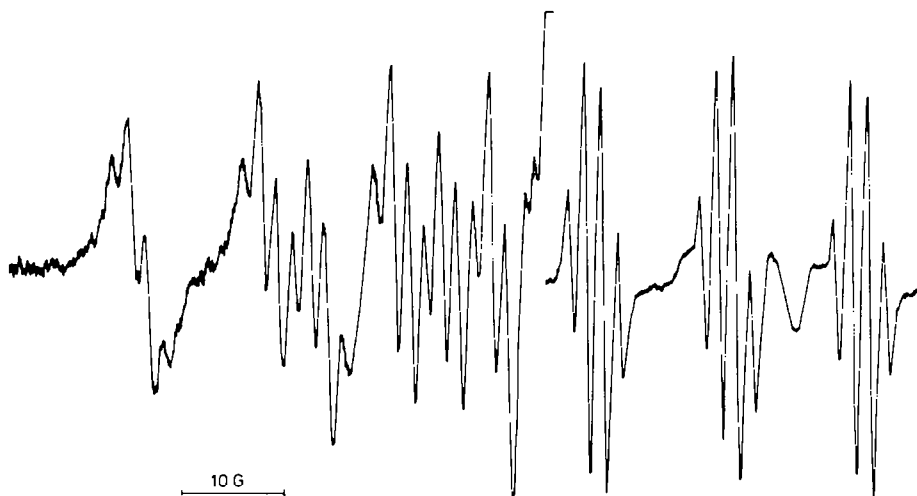


Abb. 1. ESR-Spektrum von **4** in Aceton. Links: <sup>17</sup>O-Satelliten der Tieffeldseite; Rechts: normales Spektrum mit verringerter Verstärkung aufgenommen.

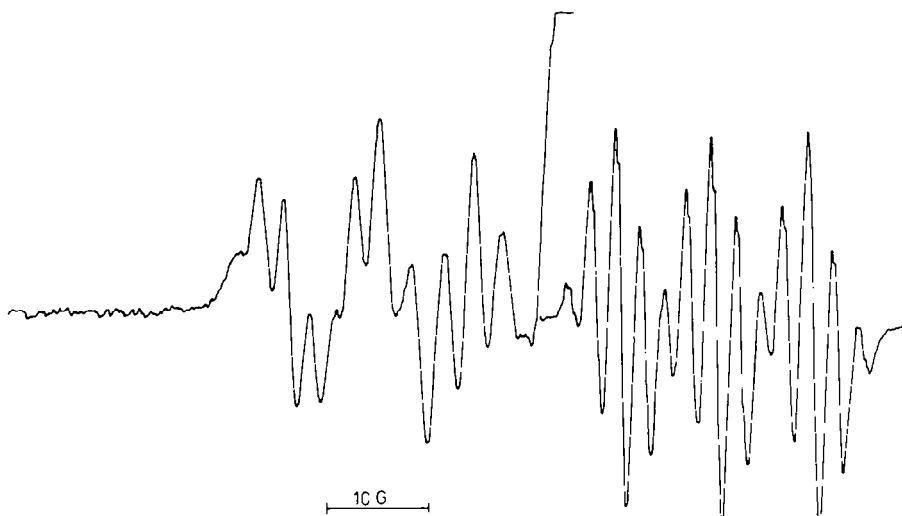


Abb. 2. ESR-Spektrum von **6c** in Benzol/Methanol (2:1). Links:  $^{17}\text{O}$ -Satelliten der Tieffeldseite; Rechts: normales Spektrum mit verringerter Verstärkung aufgenommen.

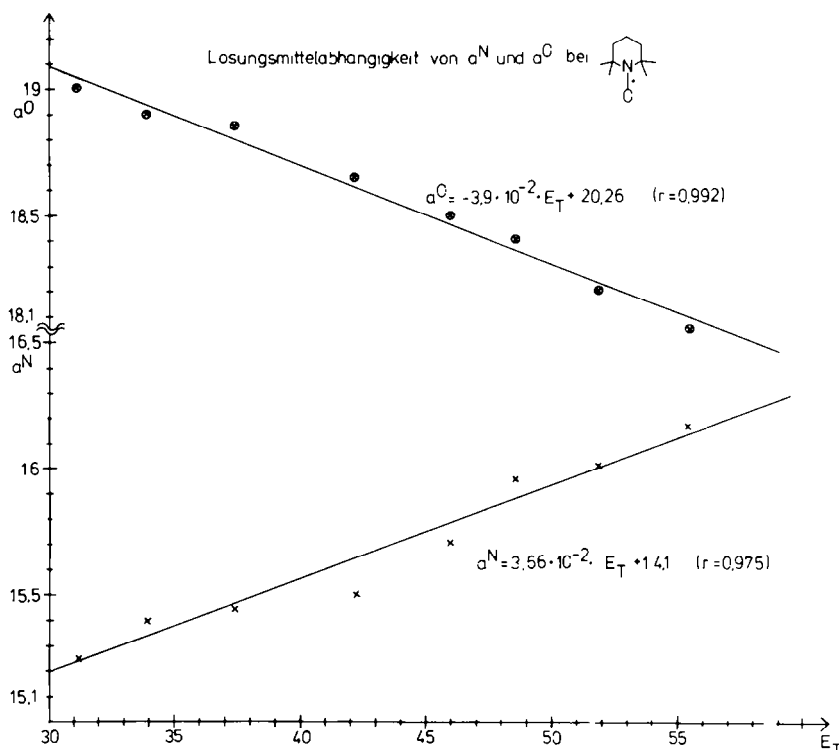


Abb. 3. Lösungsmittelabhängigkeit von  $a^N$  und  $a^O$  für **1a**. LM( $E_T$ ): Cyclohexan (31.2), Toluol (33.9), Tetrahydrofuran (37.4), Aceton (42.2), Acetonitril (46.0), Isopropylalkohol (48.6), Aethanol (51.9), Methanol (55.5).

1 als gerechtfertigt.<sup>5</sup> Unter der Voraussetzung, dass in erster Näherung der Einfluss der Spindichte des Nachbaratoms vernachlässigt werden kann und die vereinfachten Beziehungen (3) und (4) gelten, erhält man durch Extrapolation der beiden für **1a** ermittelten Geraden (Abb. 3) am Punkt  $a^N = 0$ —entsprechend  $\rho^N = 0$  und  $\rho^O = 1$ —mit dem korrespondierenden Wert  $a^O = 35.3 \text{ G}$  den  $Q_{OO}^O$ -Parameter.

In analoger Weise ergibt die Extrapolation nach  $a^O = 0$  ( $\rho^O = 0$ ,  $\rho^N = 1$ ) an dieser Stelle  $a^N = Q_{NN}^N = 33.1 \text{ G}$ .

$$a^N = Q_{NN}^N \times \rho^N \quad (3)$$

$$a^O = Q_{OO}^O \times \rho^O. \quad (4)$$

Wir beabsichtigten ursprünglich, mit Hilfe der Lösungsmittelabhängigkeit der Kopplungskonstanten sowohl von **1a** als auch von **4** anstelle dieser Q-Parameter für die vereinfachten Beziehungen (3) und (4) die für die Gleichungen (1) und (2) erforderlichen Q-Werte zu ermitteln.

Ueberraschenderweise ergab sich jedoch, dass mit den oben angeführten Q-Werten und den ersten Näherungen (3) und (4) für das Radikal **4** in allen Lösungsmitteln eine Gesamtspindichte von 1 errechnet wurde (grösste Ab-

weichung 1.5%), obwohl sich in der Lösungsmittelreihe von Cyclohexan bis Methanol  $a^O$ ,  $a^N$  und auch  $a_{para,ortho}^H$  deutlich und in sehr unterschiedlichem Masse ändern (siehe Tabelle 2). Da auch für die Radikale 5–7 bei der Summation aller Spindichten der Wert 1 erhalten wurde (grösste Abweichung 7.9%) (Tabelle 3 und 4), ziehen wir den Schluss, dass für die Berechnung der Spindichte in Aminyloxiden in erster Näherung die vereinfachten Beziehungen (3) und (4) mit den empirisch abgeleiteten Werten  $Q_{OO}^O = 35.3$  G und  $Q_{NN}^N = 33.1$  G anwendbar sind. Auf diese Weise werden erstmals fundierte Aussagen über die Spindichteverteilung in Aminyloxiden mit konjugierten  $\pi$ -Systemen möglich.

Die von Hoffmann<sup>4c</sup> für die Beziehung (2) abgeleiteten Werte ( $Q_{OO}^O = 31.7 \pm 0.7$  G,  $Q_{NN}^N = 4.7 \pm 0.5$  G) ergeben mit den von uns ermittelten Spindichten  $a^O$ -Werte, die in den meisten Fällen befriedigend mit unseren experimentellen Werten übereinstimmen, seine Werte für die Beziehung (1) ( $Q_{NN}^N = 23.9 \pm 1.0$  G,  $Q_{OO}^O = 3.6 \pm 0.4$  G) sind jedoch eindeutig zu niedrig. Zudem sind unsere Werte mit den vereinfachten Beziehungen (3) und (4) besonders im Falle komplizierterer Aminyloxide besser anwendbar. Die von Silver<sup>4d</sup> angegebenen Werte, die nur im Zusammenhang mit einem Zusatzglied, das die—in der Regel unbekannte—Abweichung von der Planarität am N-Atom berücksichtigt, anwendbar sind, ergeben keine sinnvollen Resultate.

Möglicherweise lässt sich der von uns ermittelte  $Q_{OO}^O$ -Wert auch für die Berechnung der Spindichte in Iminoxy-Radikalen (Iminoxylen) anwenden. Die von K.U. Ingold<sup>8</sup> für das Di-*tert*-butyl-iminoxy gefundene Kopplungskonstante  $a^O = 22.6$  G sollte demnach einer Spindichte  $\rho^O = 0.64$  entsprechen. Aus  $a^N = 32.2$  G lässt sich  $\rho^N = 0.39$  abschätzen (Diphenyliminoxy:  $a^N = 31.5$  G entspricht  $\rho^N = 0.38^9$ ), so dass eine Gesamtspindichte  $\rho^N + \rho^O = 1.03$  resultiert.

Die Spindichteverteilung in Aminyloxiden

A. Wir berechneten für das Tetramethylpiperidylloxid 1a in der Lösungsmittelreihe Cyclohexan bis Methanol Spindichten von  $\rho^O = 0.54 - 0.51$  und  $\rho^N = 0.46 - 0.49$ . Für die Dialkylaminylloxide 1b, 1c, 2 und 3, die in Toluol/Di-*tert*-butylperoxid bzw. Toluol/Methanol/Di-*tert*-butylperoxid untersucht wurden, ergaben sich Werte  $\rho^O = 0.53 - 0.55$  und  $\rho^N = 0.44 - 0.48$ .

Die Untersuchung dieser Radikale erfolgte besonders deshalb, weil in festem Zustand für 1c eindeutig eine nicht-planare Anordnung der Aminyloxidgruppe, für 1b, 2 und 3 dagegen eine planare Anordnung gefunden wurde.<sup>10</sup> Wie die recht ähnlichen Kopplungskonstanten

Tabelle 1. Kopplungskonstanten (in Gauss) und Spindichten von Dialkylaminylloxiden

	LM	$a^O$	$a^N$	$\rho^O$	$\rho^N$	$\Sigma\rho$
1a	(a)	19.0	15.25	0.54	0.46	1.00
	(b)	18.05	16.15	0.51	0.49	1.00
	(c)	19.35	15.35			
	(d)	19.0	15.5			
1b	(e)	19.47	14.53	0.55	0.44	0.99
	(d)	19.52	14.47			
1c	(f)	18.63	15.96	0.53	0.48	1.01
2	(f)	19.2	14.85	0.54	0.45	0.99
3	(e)	19.1	15.00	0.54	0.455	0.995
Lit <sup>4c</sup>	(d)	~ 19.0	~ 15.5			

(a) Cyclohexan; (b) Methanol; (c) Isopentan bei  $-100^\circ\text{C}$ ; (d) Toluol; (e) Toluol/Di-*tert*-butylperoxid; (f) Toluol/Methanol/Di-*tert*-butylperoxid.

zeigen, liegen in Lösung alle Aminyloxide in annähernd gleicher Anordnung vor, d.h. die Aminyloxidgruppe ist wahrscheinlich planar.

B. Im Alkyl-arylaminyloxid 4 findet man in Abhängigkeit vom Lösungsmittel  $\rho^O = 0.52 - 0.505$  und  $\rho^N = 0.375 - 0.43$ , d.h. die Delokalisierung des ungepaarten Elektrons in den Phenylkern erfolgt weitgehend auf Kosten der Spindichte am N, die Spindichte am O wird im Vergleich zu 1–3 in sehr geringem Masse erniedrigt. Ebenso wird mit sinkender Polarität des Lösungsmittels  $\rho^N$  insbesondere zugunsten der Spindichte in den *o*- und *p*-Positionen des Phenylkerns vermindert.

C. Bei den Diarylaminyloxiden 5, 6a und 6b geht ebenfalls mit der durch wachsende Einebnung der Phenylkerne bedingten erhöhten Spindichte in den Phenylkernen eine starke Abnahme von  $\rho^N$  ( $0.3 \rightarrow 0.2$ ) und eine geringfügige Abnahme von  $\rho^O$  ( $0.49 \rightarrow 0.47$ ) einher.

Dagegen werden in 6c und 6d  $\rho^O$  (0.37 bzw. 0.35) und  $\rho^N$  (0.29) ungefähr in gleichem Masse reduziert. Die durch das Heteroatom X bedingte erhöhte Elektronendichte führt offensichtlich zu einer stärkeren Verschiebung der Spindichteverteilung in Richtung auf B und C und analoge Grenzformeln.

In Einzelfällen sind auch manchmal ohne Kenntnis von  $a^O$  vernünftige Resultate erhalten worden, so z.B. für die Spindichte im Diphenylaminylloxid.<sup>15</sup>

D. Für die Berechnung der Spindichteverteilung in den Amidinyloxiden 7 war die Kenntnis der Spindichte am Stickstoffatom  $N^2$  wichtig. Ein  $Q_{NN}^N$ -Parameter für  $N^2$  liess sich aus den Kopplungskonstanten des  $N^1, N^2$ -Di-

Tabelle 2. Kopplungskonstanten (in Gauss) von 4 in verschiedenen Lösungsmitteln und Spindichten

Lösungsmittel	$E_T$ -Wert (kcal/Mol)	$a^O$	$a^N$	$a_{2,4,6}^H$	$\rho^O$	$\rho^N$	$\rho_{2,4,6}^C$	$\rho_{1,3,5}^C$	$\Sigma\rho$
Cyclohexan	31.2	18.4	12.35	1.75	0.52	0.375	0.065	-0.03	1.00
Toluol	33.9	18.3	12.6	1.72	0.52	0.38	0.064	-0.03	1.00
Tetrahydrofuran	37.4	18.25	12.8	1.70	0.515	0.385	0.063	-0.03	1.00
Aceton	42.2	18.2	13.1	1.65	0.515	0.395	0.061	-0.03	1.005
Acetonitril	46.0	18.1	13.5	1.60	0.51	0.41	0.059	-0.03	1.005
Isopropylalkohol	48.6	18.0	13.7	1.62	0.51	0.415	0.060	-0.03	1.015
Aethanol	51.9	17.95	13.8	1.60	0.51	0.415	0.059	-0.03	1.01
Methanol	55.5	17.8	14.15	1.50	0.505	0.43	0.056	-0.03	1.015

<sup>a</sup> Mit  $a^H = -27 \times \rho^{C11}$  ermittelt. Für die Berechnung der negativen Spindichten in 3- und 5-Stellung wurden die Kopplungskonstanten der *m*-Protonen des *N-tert*-Butyl-phenyl-aminylloxids<sup>12</sup> benutzt, und zwar ohne Berücksichtigung eines Lösungsmiteleinflusses. Für die nicht-protonentragende ("blinde") Position 1 wurde abgeschätzt  $\rho_1 = \rho_{3,5}$ .

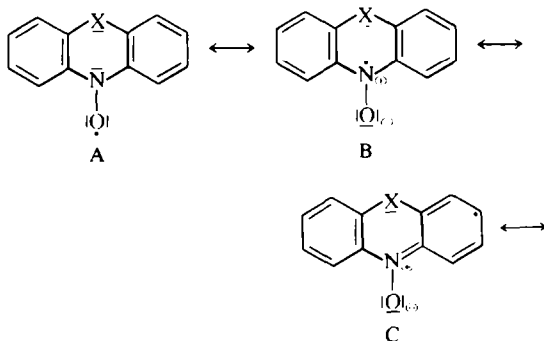
Tabelle 3. Kopplungskonstanten (in Gauss) und Spindichten von **5**<sup>a</sup> und **6a–d**<sup>b</sup>

	$a^O$	$a^N$	$a_{2,4,6}^H$	$a_{3,5}^H$	$\rho^O$	$\rho^N$	$\rho_{2,4,6}^C$	$\rho_{1,3,5}^C$	$\Sigma\rho^d$
<b>5</b>	17.3	9.87	1.87	—	0.490	0.298	0.069	−0.029	1.028
<b>6a</b>	16.6	8.75	2.25	0.75	0.470	0.264	0.083	−0.028	1.064
<b>6b</b>	16.5	6.65	2.30	0.55	0.467	0.200	0.085	−0.020	1.057
<b>6c</b>	13.1	9.50	2.40	0.50	0.372	0.287	0.089	−0.019	1.079
<b>6d</b> <sup>ef</sup>	12.5	9.6	2.25	0.60	0.354	0.290	0.083	−0.022	1.010

<sup>a</sup>In Toluol.<sup>b</sup>In Lösungsmittelgemischen verschiedener Zusammensetzung (siehe exp. Teil).

<sup>c</sup>Mit  $a^H = -27\rho^{C11}$  ermittelt. Für die Berechnung der negativen Spindichten in 3- und 5-Stellung von **5** wurde die *m*-Protonen-Kopplungskonstante des Diphenylaminylradikals<sup>14</sup> benutzt. Für die nicht-protonen tragenden ("blinden") Positionen wurde abgeschätzt  $\rho_1 = \rho_{3,5}$  und  $\rho_6 = \rho_{2,4}$ . Eine mögliche geringe Spindichte an den Heteroatomen X von **6c** und **6d** wurde nicht berücksichtigt. Theoretische Spindichteberechnungen nach McLachlan<sup>13</sup> rechtfertigen diese Annahmen.

<sup>d</sup>Die etwas grösseren Abweichungen für **6a–6c** werden durch die grössere Zahl der "blinden" Positionen verursacht.



*tert*-butyl-formamidinyl-Radikals ( $a^N = 8.5$  G für 2N und  $a^H = 3.0$  G)<sup>16</sup> mit der Annahme einer negativen Spindichte am mittleren C-Atom ( $\rho^C = -0.11$ ) zu  $Q_{NN}^N = 15.3$  G ableiten. Die Summation der so berechneten Spindichten von **7a** und **7b** ergibt hier wieder eins mit einer Abweichung von weniger als 1%. Für die Amidinyloxide **7c** und **7d**, deren <sup>17</sup>O-Kopplungskonstanten nicht gemessen werden konnten, haben wir  $\rho^O$  aus der Differenz zur Gesamtspindichte eins berechnet.

Auch bei den Amidinyloxiden **7** findet man trotz Delokalisierung des ungepaarten Elektrons in die Azomethingruppe  $\rho^O > 0.5$ . Für **7a** ist  $\rho^O$  (0.547) so gross wie im Di-*tert*-butylaminylradikal **3**, die Spindichte am N<sup>1</sup> ( $\rho = 0.281$ ) ist etwas grösser als am N<sup>2</sup> ( $\rho = 0.212$ ). Bei Einführung von Phenylkernen (**7b–7d**) treten keine unerwarteten Effekte auf.

Für das Acylaminylradikal **8** erhält man mit  $\rho^O = 0.575$  die höchste Spindichte am Sauerstoffatom eines Aminylradikals. Aus der Differenz zur Gesamtspindichte eins ergibt sich für die Spindichte in der Carbonylgruppe 0.19.

Ob am C-Atom eine negative Spindichte auftritt und damit für den Carbonylsauerstoff  $\rho_{CO}^O > 0.2$  wird, ist unklar.

Auf jeden Fall erhöht der Ersatz des R<sup>2</sup>-N-Restes durch das stärker elektronegative O  $\rho_{NO}^O$  deutlich entsprechend einer stärkeren Verschiebung der Spindichteverteilung in Richtung Grenzformel C. Diese Erhöhung von  $\rho_{NO}^O$  bedingt eine erhöhte Elektrophilie am Aminylradikal, was sich in einer Destabilisierung der Acylaminylradikale gegenüber Dialkylaminylradikalen<sup>18</sup> ausdrückt. Ob die—im Vergleich zu **7a**—noch stärkere Abnahme von  $\rho_{CO}^O$  durch eine relativ hohe Spindichte  $\rho_{CO}^O$  (Grenzformel D) oder durch eine positive Spindichte  $\rho_{CO}^O$  (Grenzformel E) verursacht wird, lässt sich noch nicht entscheiden.

E. Da die ermittelten Q-Parameter offensichtlich für die verschiedensten Typen von Aminylradikalen anwendbar sind, ist auch eine Berechnung von  $\rho^O$  ohne <sup>17</sup>O-Markierung sinnvoll, wenn die Spindichten an allen anderen Atomen sich mit hinreichender Genauigkeit bestimmen lassen. So erhält man z.B. für das Phenylaminylradikal ( $a^N = 9.13$ ;  $a_{2,4}^H = 3.07$ ;  $a_6^H = 2.74$ ;  $a_{3,5}^H = 0.98$  und  $a_{NH}^H = 12.12$  G)<sup>19</sup>  $\rho^N = 0.276$ ;  $\rho_{2,4}^C = 0.114$ ;  $\rho_6^C = 0.101$ ;  $\rho_{1,3,5}^C = -0.036$  und somit  $\rho^O = 0.503$ . Die von uns ermittelten Werte für das Methyl-phenylaminylradikal<sup>20</sup> in Benzol ( $a^N = 10.25$ ;  $a_{2,4,6}^H = 2.75$ ;  $a_1^H = 1.0$ ;  $a_{CH_3}^H = 9.5$  G (die Literaturwerte<sup>21</sup> weichen deutlich davon ab) ergeben  $\rho^N = 0.31$ ;  $\rho_{2,4,6}^C = 0.102$ ;  $\rho_{1,3,5}^C = -0.037$  und damit  $\rho^O = 0.495$ .

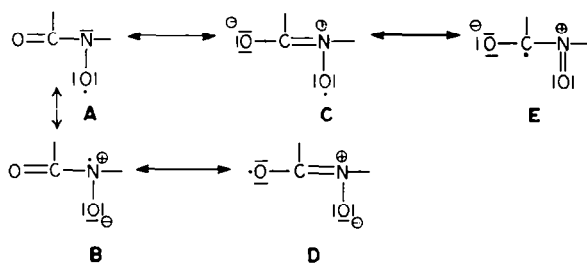
Um in solchen Fällen zu überprüfen, ob die erhaltenen Ergebnisse vernünftig sind, bieten sich Spindichteberechnungen nach der Methode von McLachlan an. Wir haben auf der Basis der experimentell ermittelten <sup>17</sup>O-Kopplungskonstanten und den daraus abgeleiteten

Tabelle 4. Kopplungskonstanten (in Gauss) und Spindichten der Amidinyloxide **7a–7d**<sup>a</sup> und des Acylaminylradikals **8**<sup>a</sup>

	$a^O$	$a_1^N$	$a_6^H$	$a_2^N$	$a_{2,4,6}^H$	$a_{3,5}^H$	$\rho^O$	$\rho_1^N$	$\rho^{C,b}$	$\rho_2^N$	$\rho_{2,4,6}^C$	$\rho_{1,3,5}^C$	$\Sigma\rho$
<b>7a</b>	19.3	9.30	1.3	3.25	—	—	0.547	0.281	−0.048	0.212	—	—	0.992
<b>7b</b>	18.7	8.45	1.7	2.75	1.7	—	0.530	0.259	−0.06	0.180	0.06	−0.03	0.999
<b>7c</b> <sup>17</sup>	—	8.25	1.38	3.44	0.92	0.45	0.526	0.249	−0.051	0.225	0.034	−0.017	
<b>7d</b> <sup>17</sup>	—	7.35	1.47	2.95	1.47	0.74(R <sup>1</sup> )	0.519	0.222	−0.054	0.193	0.054	−0.027	
					0.74	0.37(R <sup>2</sup> )					0.027	−0.014	
<b>8</b>	20.3	7.75	—	—	—	—	0.575	0.234	—	—	—	—	

<sup>a</sup>Lösungsmittel siehe exp. Teil.

<sup>b</sup>Mit  $a^H = -27\rho^{C11}$  ermittelt.  $\rho_1 = \rho_{3,5}$  wurde abgeschätzt. Zur Berechnung von  $\rho_{3,5}$  für **7b** wurde die *m*-Protonenkopplungskonstante des im Phenylring unsubstituierten Radikals<sup>17</sup> benutzt.



Spindichten  $\rho^0$  für diese Berechnungen Störungsparameter gefunden, die relativ einheitlich für alle Aminyloxide angewandt werden können. Auf diese Weise wurden theoretische Spindichten berechnet, die gut mit den aus den experimentellen Daten ermittelten übereinstimmen.<sup>13</sup> Ueber diese Ergebnisse werden wir später in anderem Zusammenhang berichten.

#### EXPERIMENTELLER TEIL

Die ESR-Spektren wurden mit dem Gerät Varian EE 12 aufgenommen. Zur Bestrahlung der Proben diente ein Quecksilber-Höchstdruckbrenner (HBO 500).

##### Methode A

2,2,6,6 - Tetramethylpiperidyl - 1 - [<sup>17</sup>O] - oxid (1a) und N - tert - Butyl - N - (3,5 - di - tert - butyl)phenyl - aminyl - [<sup>17</sup>O] - oxid (4). Die ESR-Röhrchen wurden vor Gebrauch bei 0.1 Torr sorgfältig ausgeheizt, um den an der Glasoberfläche befindlichen Wasserfilm zu entfernen. Lösungen der entsprechenden Tetraene<sup>42,22</sup> (ca. 10 mg in 0.5 ml sorgfältig gereinigtem und getrocknetem Lösungsmittel) wurden in ein ESR-Röhrchen gegeben und durch fünfmaliges Einfrieren mit flüssigem Stickstoff, Evakuieren (0.1 Torr) und Auftauen entgast. Anschliessend wurden etwa 2–5 ml eines 1:1-Gemisches aus Sauerstoff (<sup>17</sup>O-Gehalt: 10%) und Stickstoff in das ESR-Röhrchen kondensiert und danach dieses abgeschmolzen. Dann wurde durch leichtes Erwärmen bzw. Bestrahlen (zur Erzeugung von 1a in Tetrahydrofuran, Aceton, Acetonitril, Isopropylalkohol, Aethanol, Methanol) das Tetrazen zersetzt. Das Röhrchen wurde anschliessend geöffnet und wie oben von überschüssigem Sauerstoff befreit. Nach erneutem Abschmelzen konnte das ESR-Spektrum aufgenommen werden.

##### Methode B

N,N - Bis - [(3,5 - di - tert - butyl)phenyl] - aminyl - [<sup>17</sup>O] - oxid (5). 5 wurde entsprechend Methode A durch Erhitzen der Lösung des Tetraarylhidrazins<sup>23</sup> in Toluol (10 mg in 0.5 ml Toluol) erzeugt. <sup>17</sup>O-Gehalt des Sauerstoffs: 40%.

##### Methode C

Für die Bildung von 1b, 1c, 2, 3 und 7a wurde Sauerstoff mit 10% <sup>17</sup>O-Gehalt, für die Erzeugung von 6a–6c und 7b mit 40% <sup>17</sup>O-Gehalt benutzt. Die mit den Lösungen der Ausgangsstoffe und Sauerstoff beschickten ESR-Röhrchen (siehe Methode A) wurden bestrahlt. Zur Erreichung der für die Bestimmung von  $\rho^0$  notwendigen optimalen Radikalkonzentration während der Messdauer wurden die folgenden Reaktionsbedingungen angewandt:

2,2,6,6 - Tetramethyl - piperid - 4 - on - yl - 1 - [<sup>17</sup>O] - oxid (1b) und N,N - Di - tert - butyl - aminyl - [<sup>17</sup>O] - oxid (3). 0.1 ml Amin und 0.1 ml Di-tert-butylperoxid in 0.5 ml Toluol. Bestrahlungsdauer: 2 Min. (1b) bzw. 3 Min. (3).

2,2,6,6 - Tetramethyl - piperid - 4 - ol - yl - 1 - [<sup>17</sup>O] - oxid (1c) und 2,2,5,5 - Tetramethyl - 3 - carbamidopyrrolinyl - 1 - [<sup>17</sup>O] - oxid (2). 0.1 ml Amin und 0.1 ml Di-tert-butylperoxid in 0.5 ml Toluol/0.25 ml Methanol. Bestrahlungsdauer: 2 Min. (1c) bzw. 5 Min. (2).

9,9 - Dimethyl - 9,10 - dihydroacridinyl - 10 - [<sup>17</sup>O] - oxid (6a). 10 mg Amin<sup>24</sup> und 0.1 ml Di-tert-butylperoxid in 0.5 ml Cumol. Bestrahlungsdauer: 5 Min. bei –78°C.

Carbazolyl-9-[<sup>17</sup>O]-oxid (6b). 10 mg Amin und 0.1 ml Di-tert-butylperoxid in 0.3 ml Benzol/0.1 ml 3,5-Di-tert-butyltoluol. Bestrahlungsdauer: 5 Min. bei 20°C.

Phenoxaziny-10-[<sup>17</sup>O]-oxid (6c). 10 mg Amin und ein Tropfen Di-tert-butylperoxid in 0.4 ml Benzol/0.2 ml Methanol. Bestrahlungsdauer: 5 Min. bei 10°C.

N',N' - Di - tert - butylformamidinyl - N' - [<sup>17</sup>O] - oxid (7a). 0.1 ml Amidin<sup>25</sup> und 0.1 ml Di-tert-butylperoxid in 0.5 ml Benzol. Bestrahlungsdauer: 15 Sec. im eingefrorenen Zustand (–78°C).

N' - tert - Butyl - N' - (3,5 - di - tert - butyl)phenylformamidinyl - N' - [<sup>17</sup>O] - oxid (7b). 10 mg Amidin<sup>26</sup> und 10 mg Azo-bis-isobutyronitril in 0.5 ml Toluol. Bestrahlungsdauer: 2 Min. bei –78°C.

##### Methode D

N - Acetyl - N - tert - butyl - aminyloxid (8). Bestrahlung (20 Sec. bei 20°C) des N-Chloracetamids<sup>27</sup> (0.1 ml) in 0.5 ml n-Pentan in Gegenwart von Sauerstoff (40% <sup>17</sup>O-Gehalt) ergab 8.

**Danksagung**—Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit. Fräulein G. Bach sei für ihre Mithilfe bei der Darstellung der Ausgangsverbindungen gedankt.

#### LITERATUR

- <sup>1</sup>Mitt. XXIII: H. G. Aurich und W. Weiss, *Liebigs Ann. Chem.* 432 (1976).
- <sup>2</sup>Teil der Dissertation K. Hahn, Univ. Marburg (1976).
- <sup>3a</sup>E. G. Rozantsev und V. D. Sholle, *Synthesis* 190, 401 (1971);
- <sup>3b</sup>E. G. Rozantsev, *Free Nitroxyl Radicals*. Plenum Press, London (1970); S. F. Nelsen, in *Free Radicals* (Edited by J. K. Kochi), Vol. II, S. 539 ff, Wiley, New York (1973); H. G. Aurich und W. Weiss, *Topics Curr. Chem.* 59, 65 (1975).
- <sup>4a</sup>J. C. Baird, *J. Chem. Phys.* 37, 1879 (1962); R. J. Faber, F. W. Markley und J. A. Weil, *Ibid.* 46, 1652 (1967) (an der nicht markierten Verbindung bestimmt); A. H. Cohen und B. M. Hoffman, *J. Phys. Chem.* 78, 1313 (1974); H. Hayat und B. L. Silver, *Ibid.* 77, 72 (1973); J. R. Roberts und K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 3228 (1973); I. Rosenthal und R. Poupo, *Tetrahedron* 31, 2103 (1975).
- <sup>5</sup>T. D. Davis, R. E. Christoffersen und G. M. Maggiora, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 1347 (1975).
- <sup>6</sup>Ch. Reichardt und K. Dimroth, *Fortschr. Chem. Forsch.* 11, 1 (1968/69).
- <sup>7</sup>H. G. Aurich, W. Dersch und H. Forster, *Chem. Ber.* 106, 2854 (1973).
- <sup>8</sup>G. D. Mendenhall und K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 627 (1973).
- <sup>9</sup>T.-S. Lin, *J. Chem. Phys.* 63, 384 (1975).
- <sup>10</sup>R. N. Shibaeva, *Zh. Strukt. Khim.* 16, 330 (1975); *J. Struct. Chem. USSR* (Engl. Transl.) 16, 318 (1975).
- <sup>11</sup>H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.* 24, 746 (1956).
- <sup>12</sup>G. T. Knight, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 1016 (1970).

- <sup>13</sup>I. Lotz, Dissertation Univ. Marburg (1976).
- <sup>14</sup>F. A. Neugebauer und P. H. H. Fischer, *Z. Naturforsch.* **21b**, 1036 (1966).
- <sup>15</sup>I. A. Abronin, N. A. Sysoeva, G. M. Zhidomirov, A. L. Buchachenko und N. D. Chuvylkin, *Zh. Strukt. Khim.* **12**, 985 (1971); *J. Struct. Chem. USSR* (Engl. Transl.) **12**, 907 (1971).
- <sup>16</sup>W. Ahrens und A. Berndt, *Tetrahedron Letters* 3741 (1974).
- <sup>17</sup>H. G. Aurich und F. Baer, *Chem. Ber.* **101**, 1770 (1968).
- <sup>18</sup>T. C. Jenkins, M. J. Perkins und N. P. Y. Siew, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 880 (1975).
- <sup>19</sup>Th. A. J. W. Wajer, A. Mackor, Th. J. de Boer und J. D. W. van Voorst, *Tetrahedron Letters* 1941 (1967).
- <sup>20</sup>H. G. Aurich und K. Hahn, unveröffentlichte Versuche.
- <sup>21</sup>G. Chapelet-Letourneux, H. Lemaire und A. Rassat, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 3283 (1965).
- <sup>22</sup>S. F. Nelsen und R. T. Landis, II, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 8707 (1973).
- <sup>23</sup>F. A. Neugebauer und S. Bamberger, *Chem. Ber.* **105**, 2058 (1972).
- <sup>24</sup>R. Noyori und M. Kato, *Tetrahedron* **25**, 1125 (1969).
- <sup>25</sup>W. Walter und G. Randau, *Liebigs Ann. Chem.* **722**, 80 (1969).
- <sup>26</sup>H. Brand, Diplomarbeit Univ. Marburg (1975).
- <sup>27</sup>T. Koenig, J. A. Hoobler, C. E. Klopfenstein, G. Hedden, F. Sundermann und B. R. Russell, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 4573 (1974).