

ESR-spektroskopische Untersuchungen

Radikalbildung bei der Einwirkung von Kalium-*tert*-butylat auf 2-Methyl-2-nitroso-propan

ESR-spectroscopic Studies

Formation of Radicals by Treatment of
2-Methyl-2-nitroso-propane with Potassium-*tert*-butoxide

HANS G. AURICH und WOLFGANG DERSCH

Fachbereich Chemie der Universität Marburg

(Z. Naturforsch. **28 b**, 525–527 [1973];
eingegangen am 15. März 1973)ESR-spectroscopy, aminyloxides, anion radical,
2-methyl-2-nitroso-propane

Bisher ist nur die Reaktion von Basen mit Arylnitrosoverbindungen untersucht worden¹. Wir fanden jetzt, daß bei Einwirkung von Kalium-*tert*-butylat auf 2-Methyl-2-nitroso-propan **1** in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen verschiedene Radikale entstehen.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. G. AURICH, Fachbereich Chemie d. Philipps-Universität, D-3550 Marburg, Lahnberge.

Ergebnisse

Für die Aufnahme der ESR-Spektren wurde in einem ESR-Doppelröhrchen das Lösungsmittel (s. Tabn. I und II), in dem Kalium-*tert*-butylat suspendiert bzw. gelöst war, sauerstofffrei gemacht und mit festem 2-Methyl-2-nitroso-propan **1** vermischt. Das ESR-Spektrum einer so behandelten Lösung zeigt drei Linien ($a_N = 11,2\text{--}12,6$ G in Abhängigkeit vom Lösungsmittel); wir ordnen es dem Anionradikal des 2-Methyl-2-nitroso-propans **6** zu. Das gleiche ESR-Spektrum erhielten wir auch bei der Einwirkung von Kalium-*tert*-butylat auf Lösungen eines Gemisches von **1** und *tert*-Butylhydroxylamin unter Sauerstoffausschluß oder von reinem *tert*-Butylhydroxylamin in Gegenwart von Luftsauerstoff².

6 ist bei der Einwirkung von Luftsauerstoff nur in Dimethylsulfoxid beständig, in allen anderen untersuchten Lösungsmitteln verschwindet sein ESR-Signal sofort, man findet stattdessen die Signale des 2-Methyl-2-nitro-propananionradikals **8** ($a_N = 26,0\text{--}29,0$ G), des Di-*tert*-butyl-aminyloxides³ **9** ($a_N = 14,9\text{--}15,5$ G), das wahrscheinlich aus **8** entsteht⁴, und – in Abhängigkeit vom Lösungsmittel – die Signale von *tert*-Butyl-aryl-aminyloxiden **10** und/oder *tert*-Butyl-alkyl-aminyloxiden **12**. In den

Tab. I. Kopplungskonstanten der Aminyloxide **10** [G].

Lösungsmittel	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{N}-\text{Ar}$ 	Ar	a_N	$a_{\text{H o, p}}$	$a_{\text{H m}}$	a_{sonst}
Benzol	10a ⁵	C ₆ H ₅	12,5	2,0 (3 H)	1,0 (2 H)	—
Chlorbenzol	10b	C ₆ H ₄ -Cl-(3)	12,0	2,0 (3 H)	0,8 (1 H)	—
Toluol	10c ^a	C ₆ H ₄ -CH ₃	12,75	(1,75)	(0,75)	—
<i>tert</i> -Butylbenzol	10d ^a	C ₆ H ₄ -C(CH ₃) ₃	12,0	(1,65)	(0,75)	—
Pyridin	10e ⁶	C ₅ H ₄ N-(4)	10,8	2,45 (2 H)	0,85 (2 H)	1,5 (1N)

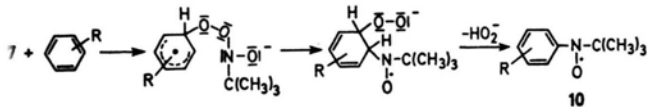
^aDie Signale von **10c** und **10d** sind von den Signalen der anderen Radikale überlagert. Wahrscheinlich liegt ein Gemisch zweier isomerer *tert*-Butyl-aryl-aminyloxide vor.

Tab. II. Kopplungskonstanten der Aminyloxide **12** [G]

Lösungsmittel	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{N}-\text{C}$ 	R ₁	R ₂	R ₃	a_N	a_H	a_{sonst}
Toluol	12a ⁷	H	H	C ₆ H ₅	14,6	7,65 (2 H)	—
<i>tert</i> -Butylbenzol	12b	H	H	C(CH ₃) ₂ C ₆ H ₅	13,4	4,5 (2 H)	—
Dimethyl-anilin	12c	H	H	N(CH ₃) ₂ C ₆ H ₅	14,6	8,25 (2 H)	2,7 (1N)
<i>tert</i> -Butanol	12d ⁸	H	H	C(CH ₃) ₂ OH ^a	15,4	11,0 (2 H)	—
Diäthyläther	12e	H	CH ₃	OCH ₂ CH ₃	13,0	2,8 (1 H)	—

^aOder C(CH₃)₂O⁻

Besonders überraschend ist die glatte Bildung der Aryl-*tert*-butyl-aminyloxide (10) aus den aromatischen Lösungsmitteln. Wir diskutieren für diese Reaktion den folgenden Mechanismus:



Ein direkter Angriff von 7 über das Stickstoffatom mit anschließender Abspaltung von HO₂⁻ kann jedoch nicht ausgeschlossen werden.

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

^{1a} G. A. RUSSELL, E. J. GEELS, F. J. SMENTOWSKI, K.-Y. CHANG, J. REYNOLDS u. G. KAUPP, J. Amer. chem. Soc. **89**, 3821 [1967].

^{1b} C. J. W. GUTCH u. W. A. WATERS, Proc. chem. Soc. [London] **1964**, 203.

^{1c} P. B. AYSBOUGH, F. P. SARGENT u. R. WILSON, J. chem. Soc. [London], Ser. B **1966**, 903.

² Der kürzlich von Waters (Chem. Commun. **1972**, 1087) angegebene deutlich höhere Wert für die Kopplungskonstante a_N von 6 ist möglicherweise auf den Einfluß des Lösungsmittels zurückzuführen. Für das Nitrosobenzolanionradikal z. B. ist a_N stark lösungsmittelabhängig ^{1a}.

³ Anstelle der bisher üblichen Bezeichnung Nitroxide verwenden wir jetzt den systematischen Namen Aminyloxide.

^{4a} A. K. HOFFMANN, W. G. HODGSON, D. L. MARICLE u. W. H. JURA, J. Amer. chem. Soc. **86**, 631, [1964].

^{4b} A. K. HOFFMANN, A. M. FELDMANN, E. GELBLUM u. W. G. HODGSON, J. Amer. chem. Soc. **86**, 639 [1964].

⁵ A. CALDER u. A. R. FORRESTER, J. chem. Soc. [London], Ser. C **1969**, 1459.

⁶ H. G. AURICH u. H. LUMPE, unveröffentlichte Versuche.

^{7a} E. G. JANZEN u. B. J. BLACKBURN, J. Amer. chem. Soc. **91**, 4481 [1969].

^{7b} G. CHAPELET-LETOURNEUX, H. LEMAIRE, R. LENK, M. A. MARECHAL u. A. RASSAT, Bull. Soc. chim. France **1968**, 3963.

⁸ E. G. JANZEN u. I. G. LOPP, J. Mag. Res. **7**, 107 [1972].

⁹ J. A. MAASEN u. Th. J. de BOER, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **91**, 1329 [1972].