

Radikalreaktion an N-Heterocyclen. XIII [1]

Oxidation cyclischer Hydrazoverbindungen mit 2,4,6-Tri-tert-butyl-phenoxy und Folgereaktionen der Radikalkombinationsprodukte

Manfred Schulz, Michael Meske und Ralph Kluge

Merseburg, Fachbereich Chemie der Martin-Luther-Universität Halle/Wittenberg

Eingegangen am 23. Juni 1993 bzw. 21. September 1993

Free Radical Reactions of N-Heterocyclic Compounds. XIII.

Oxidation of Cyclic Hydrazo Compounds with 2,4,6-Tri-tert-butyl-phenoxy Radical and Reactions of Radical Combination Products

Abstract. N-Heterocyclic compounds **1a, b** containing the hydrazo structure were oxidized with 2,4,6-tri-tert-butyl-phenoxy radical (**2**). It was shown that the oxidation did not lead to the azo compounds **5a, b**, but rather to radical combination products **6a, b** of **2** via the intermediate hydrazyls **4a**,

b. The decomposition of adducts **6a, b** was found to be similar to the reaction of radical combination products of aryl hydrazyls and CH-acidic compounds. The main reactions consisted of cleavage to starting radicals or elimination of isobutene forming the respective phenolic compounds **13a–c**.

Für die Oxidation von Hydrazoverbindungen zu den entsprechenden Azoverbindungen sind eine Reihe von Oxidationsreagenzien verwendet worden. Gebräuchlich sind Halogene [2, 3], tert-Butylhypochlorit [4–7], Blei(IV)-acetat [8, 9], $K_3[Fe(CN)_6]$ [10] und konz. HNO_3 [11]. Als besonders milde Methode wird die Umsetzung von Hydrazoverbindungen mit Phenoxylen [12–16] bzw. mit oxidierten Phenolharzen [17, 18] beschrieben.

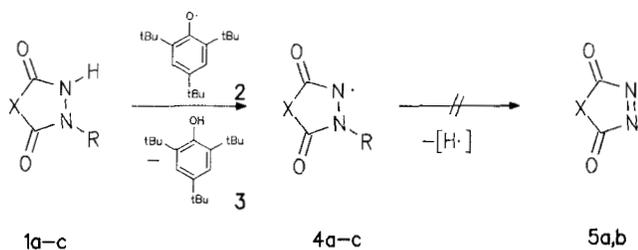
Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen zur Oxidation cyclischer Diacylhydrazine [19] bzw. von Pyrazolin-5-onen [1, 22] interessierte uns die Frage, ob cyclische Diacylhydrazine **1** mit dem Phenoxy **2** zu den Azoverbindungen **5** [7, 9] oxidiert werden oder ob es möglich ist, die intermediären Hydrazyle **4**, die ESR-spektroskopisch nachweisbar sind [20, 21], mit **2** abzufangen?

Oxidationsreaktionen mit dem Phenoxy **2**

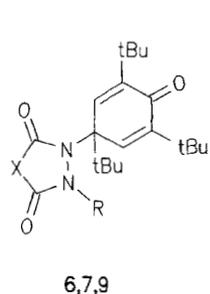
Die 1,2-Diacylhydrazine **1a, b** wurden in Benzol oder Chlorbenzol jeweils bei Raumtemperatur unter Argon mit einer Lösung von **2** (Benzol oder Chlorbenzol) titriert. Für einen quantitativen Umsatz von **1a** wurden 4 Moläquivalente **2** benötigt, während **1b** mit 2 Moläquivalenten **2** vollständig umgesetzt wurde. Nach Aufarbeitung der Reaktionsgemische wurden die p-

chinolsubstituierten Radikalabfangprodukte **6a, b** in Reinausbeuten von 78 und 85 % in kristalliner Form isoliert. Aus **2** entstand entsprechend der Stöchiometrie der Umsetzungen 2,4,6-Tri-tert-butyl-phenol (**3**). Die entsprechenden Azoverbindungen **5a, b** konnten in keinem Fall nachgewiesen werden. Gleiches Verhalten zeigten die 4-substituierten 5-Methyl-pyrazolin-3-one, die ebenfalls zu Radikalkombinationsprodukten und nicht zu den entsprechenden Azoverbindungen oder deren Folgeprodukten reagierten [1, 22]. Da ESR-spektroskopische Befunde darauf hinweisen, daß die Azoverbindung **5a** Phenoxy-Radikale unter Bildung von **8**¹⁾ addiert (analog zur Addition von C-Radikalen an **5a** [20]), untersuchten wir die Umsetzung von **5a** mit **2** (analoge Reaktionsbedingungen zur Reaktion von **1a** mit **2**). Überraschenderweise isolierten wir das Radikalkombinationsprodukt **7** und nicht das aus **1a** mit **2** entstehende Isomer **6a**. Somit kann die intermediäre Bildung der Azoverbindung **5a** bei der Oxidation von **1a** mit **2** ausgeschlossen werden. Ebenfalls sind die Addukte **6a** und **7** nicht ineinander umwandelbar und liefern auch andere Zersetzungsprodukte (vgl. Abschnitt Folgereaktionen der Radikalkombinationsprodukte).

1) Mechanistische Untersuchungen für die Bildung von **8** aus **5** und **2** stehen noch aus.



1,4,5	X	R
a	Ph-N	H
b	1,2-C ₆ H ₄	H
c	nBuCH	Ph



	X	R
6a	Ph-N	
6b	1,2-C ₆ H ₄	H
6c	nBuCH	Ph
7	Ph-N	
9	Ph-N	H

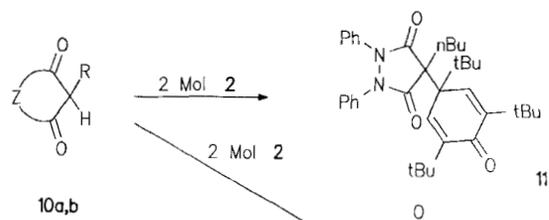
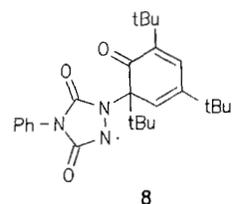
Unsere experimentellen Befunde zeigen, daß die Diacylhydrazine **1a, b** mit dem Phenoxyl **2** zunächst zu den entsprechenden Hydrazylen **4a, b** oxidiert werden, die durch **2** zu den Radikalkombinationsprodukten **9** und **6b** abgefangen werden. Während sich **6b** vermutlich über sein OH-Tautomeres [23] stabilisiert, entsteht das entsprechende Bis-Kombinationsprodukt **6a** durch Weiteroxidation des Monoadduktes **9**.

Neben der Oxidation von N-Heterocyclen mit zwei NH-Funktionen im Molekül interessierte uns auch das Verhalten des Pyrazolidin-3,5-dions **1c** bei der Reaktion mit dem Phenoxyl **2**. **1c** verfügt neben der NH-Funktion über eine acide CH-Gruppierung im heterocyclischen Ring. Da wir ESR-spektroskopisch nach Oxidation von **1c** das Hydrazyl **4c** nachweisen konnten [19], in Gegenwart von Nitrosoverbindungen aber das C-Radikal abgefangen wurde [24], war die Frage interessant, ob das Phenoxyl **2** mit **1c** zu einem C- oder N-Radikaladdukt reagieren würde?

Tatsächlich isolierten wir das Kombinationsprodukt **6c** des Hydrazyls **4c**. Ein Abfangprodukt des isomeren C-Radikals wurde nicht gefunden, obwohl Oxidation anderer CH-acider Verbindungen, wie z.B. des 4-n-Butyl-1,2-diphenyl-pyrazolidin-3,5-dions (**10a**) oder des 2-Methyl-cyclopentan-1,3-dions (**10b**) mit dem Phenoxyl **2** zum entsprechenden C-verknüpften Radi-

kalkombinationsprodukt **11** bzw. zum C-verknüpften Phenol-Derivat **12**²⁾ führten.

Vermutlich bilden sich **11** und **12** über einen Elektronentransfer der entsprechenden Carbanionen auf **2** und Kombination der C-Radikale mit Phenoxyl. Dagegen reagiert **1c** bevorzugt an der NH-Funktion über einen SET-Mechanismus mit anschließender Protonenspaltung und Kombination von **4c** mit **2** [25].



10	Z	R
a	Ph-N Ph-N	nBu
b	CH ₂ CH ₂	Me

12

Die Identifizierung aller neu beschriebenen Verbindungen erfolgte ¹H-, ¹³C-NMR- und IR-spektroskopisch sowie durch Elementaranalyse und Massenspektroskopie. Während im ¹³C-NMR-Spektrum der Verbindung **6a** zwei Peaks bei 184,9 und 151,3 ppm für die CO-Gruppen der p-Chinolreste und des heterocyclischen Restes beobachtet wurden, sind für das Addukt **7** die ¹³C-chemischen Verschiebungen bei 199,1, 185,7 und 151,4 ppm der o- und der p-chinoliden Carbonylgruppe sowie der CO-Gruppe des Triazolidin-3,5-dionrestes zuzuordnen. Der δ-Wert bei 85,7 ppm im ¹³C-NMR-Spektrum von **6c** ist charakteristisch für einen C-N-verknüpften Chinolrest, während die C-C-Verknüpfung in **11** durch einen δ-Wert von 54,49 ppm belegt wird [28]. Die übrigen spektroskopischen Daten der Produkte **6, 7, 11** und **12** entsprechen weitgehend den von M. Schulz und M. Meske beschriebenen Pyrazolinonyl-Phenoxyl-Kombinationsprodukten [1] und bedürfen keiner weiteren Diskussion.

2) Bei der Reaktion von **10b** mit **2** wird 4-Hydroxy-2,4,6-tri-tert-butyl-cyclohexa-2,4-dien-1-on als Nebenprodukt gefunden, dessen Bildung auf die Hydrolyse eines intermediären Chinoethers deutet [26, 27].

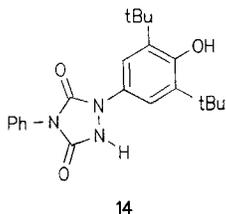
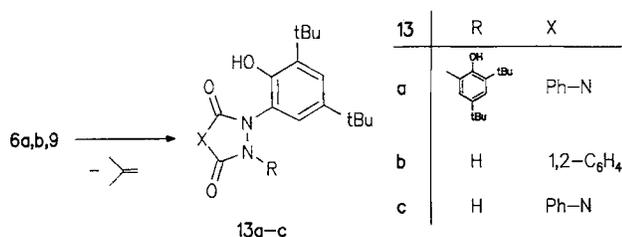
Folgereaktion der Radikalkombinationsprodukte

Die isolierten Radikalkombinationsprodukte zeigen zwei typische Reaktionen:

a) Abspaltung von Isobuten unter Bildung entsprechender Phenol-Derivate

b) Dissoziation in Radikale

Beispiele für diese Reaktionswege werden im folgenden beschrieben. Verbindung **6a** spaltet schon bei ca. 30°C in Cyclohexan oder bei der NMR-Untersuchung in CDCl₃ Isobuten ab (GC-, NMR-Nachweis), wobei quantitativ das Bis-Phenol-Derivat **13a** entstand. **13a** wurde auch bei der Umsetzung von **1a** mit **2** bei 50°C erhalten (Ausbeute 42%). Als Nebenprodukt wurden ebenfalls das 1-(3,5-Di-tert-butyl-2-hydroxy-1-phenyl)-4-phenyl-1,2,4-triazolidin-3,5-dion (**13c**) in 22% Ausbeute isoliert. Für die Bildung von **13c** diskutieren wir die Zwischenverbindung **9**, die sich umlagert und Isobuten abspaltet.

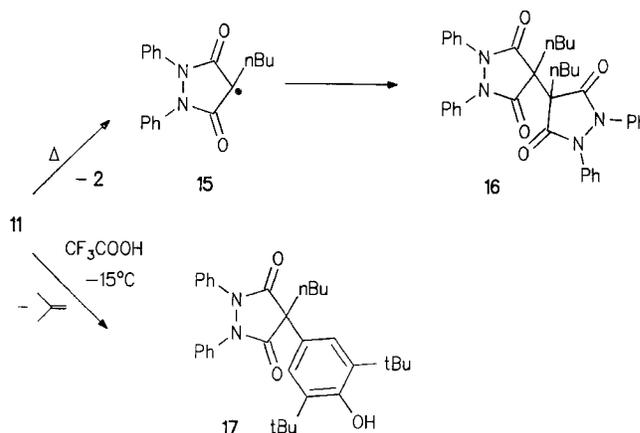


Im Gegensatz dazu liefert das aus der Azoverbindung **5a** erhaltene Addukt **7** in Trifluoressigsäure bei -15°C Verbindung **14**. Bei Temperaturen von 30 bis 45°C in unpolaren Solventien (Benzol, CH₂Cl₂, Cyclohexan) wurde die Abspaltung von **2** beobachtet (ESR-Nachweis). Eine Umwandlung von **7** in das Isomere **6a** bzw. dessen Folgeprodukt **13a** wurde nicht festgestellt.

In Analogie zur Bildung von **13c** wandelt sich **6b** beim Erwärmen oder bei Zugabe von Säure quantitativ in das Phenol-Derivat **13b** um. Die Verbindungen **6a** und **11** sind ebenfalls thermisch instabil und dissoziieren in Lösung schon beim gelinden Erwärmen in die Ausgangsradikale **2**, **4c** bzw. **15** (ESR-Nachweis von **2** und des Spinadduktes von **15** an Nitrosobenzol, vgl. [24]). Das gebildete Phenoxyl **2** wurde als Bis-(1,3,5-tri-tert-butyl-4-oxo-cyclohexa-2,5-dien-1-yl)-peroxid (**18**) [14] nachgewiesen, wenn die Thermolyse von **11** in Gegenwart von Luft durchgeführt wurde. Als Folgeprodukt des Radikals **15** wurde nach einstündiger Thermo-

lyse von **11** in Chlorbenzol das 4,4'-Di-n-butyl-1,1',2,2'-tetraphenyl-4,4'-bipyrazolidin-3,3',5,5'-tetron (**16**) isoliert.

Behandelte man dagegen **11** mit Trifluoressigsäure bei -15°C, entstand das Phenol-Derivat **17**.



Die Strukturen aller neu beschriebenen Verbindungen stehen in Übereinstimmung mit den elementaranalytischen und spektroskopischen Daten und können bei den Autoren angefordert werden.

Herrn Doz. Dr. Ladislav Omelka, Fakultät Chemie der Slowakischen Technischen Universität Bratislava, möchten wir für die Bereitstellung des ESR-Spektrometers und die Hilfe bei der Interpretation der ESR-Spektren danken.

Beschreibung der Versuche

Schmelzpunkte: Mikroheiztisch Boëtius. – NMR: Bruker HX-90R; interner Standard: Hexamethyldisiloxan. – IR: Specord IR71, Fa. Carl Zeiss Jena. – MS: Varian CH-6. – GC: Giede-Gaschromatograph GSCHF 18.3. – ESR: Bruker EP 200E-SRC.

Die Synthese der Ausgangsstoffe **1**, **2**, **5a** und **10** erfolgte nach bekannten Literaturvorschriften [7, 11, 29-32]. Alle Substanzen waren DC- und elementaranalytisch rein, die Schmelzpunkte entsprachen den Literaturdaten.

Allgemeine Arbeitsvorschrift der Umsetzungen von **1a**, **1c**, **5a** und **10b** mit **2**

Zu je 5 mmol des Substrates in 100 ml Benzol wurde unter Rühren (Argon) das Phenoxyl **2** in Benzol zugetropft (Angabe der Reaktionstemperatur, der Reaktionsdauer, der Phenoxyl-Menge bei den einzelnen Reaktionsprodukten). Nach Beendigung der Reaktion (DC-Kontrolle) wurde die Reaktionslösung filtriert und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum bei max. 30°C abdestilliert. Der Rückstand wurde in 20–25 ml n-Hexan aufgenommen und bei -15°C aufbewahrt. Nach etwa 24 h wurden die ausgefallenen Kristalle abgesaugt und mit wenig kaltem n-Hexan gewaschen. Die vereinigten Filtrate wurden im Vakuum (max. 30°C) auf 10–15 ml eingengt und 1–7 d bei -15°C aufbewahrt. Die erneut ausgefallenen Kristalle wurden abgesaugt, mit wenig

kaltem n-Hexan gewaschen und auf Ton getrocknet. Das Aufbereitungsverfahren wurde so lange wiederholt, bis keine Kristalle mehr ausfielen. Anschließend wurde das n-Hexan bis zur Trockne im Vakuum abdestilliert.

Variante A: Nach Umkristallisieren des n-Hexan-Rückstandes aus 85 %igem wäßrigen Ethanol wurde entsprechend der Stöchiometrie der Umsetzungen **3** fast quantitativ erhalten. – Fp. 130°C (Lit [33] 130–131°C), Misch.-Fp. 130°C.

Variante B: Der Rückstand wurde säulenchromatographisch (Al₂O₃ neutral) getrennt. Als Laufmittel dienten Cyclohexan-Essigsäureethylester-Gemische. Die Eluate der Fraktionen (DC-Kontrolle) wurden im Vakuum bei ca. 35°C eingengt.

1,2-Bis-(1,3,5-tri-tert-butyl-4-oxo-cyclohexa-2,5-dien-1-yl)-4-phenyl-1,2,4-triazolidin-3,5-dion (6a)

1a wurde mit 20 mmol **2** in 100 ml Benzol nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift bei 25°C so umgesetzt, daß die Reaktionslösung stets blau gefärbt war (Reaktionszeit 6–7 h). Nach Aufbereitungsvariante A wurden 2,7 g (78 %) **6a** als farblose Kristalle erhalten. – Fp. 127–137°C (Zers.).

1-(3,5-Di-tert-butyl-2-hydroxy-1-phenyl)-4-phenyl-1,2,4-triazolidin-3,5-dion (13c)

20 mmol **2** in 90 ml Benzol wurden zu einer benzolischen Lösung von **1a** bei 50°C innerhalb von 3–4 h so zugetropft, daß die Radikalfarbe sofort beim Eintropfen in das Reaktionsmedium verschwand (Allgemeine Arbeitsvorschrift). Durch fraktionierte Kristallisation aus n-Hexan (Variante A) wurden als erstes 0,4 g (22 %) **13c** als farblose Kristalle erhalten. – Fp. 179–181°C. Als zweite Kristallfraktion wurden 1,2 g (42 %) 1,2-Bis-(3,5-di-tert-butyl-2-hydroxy-1-phenyl)-4-phenyl-1,2,4-triazolidin-3,5-dion (**13a**) isoliert. – Fp. 170–172°C.

1-(1,3,5-Tri-tert-butyl-6-oxo-cyclohexa-2,4-dien-1-yl)-2-(1,3,5-tri-tert-butyl-4-oxo-cyclohexa-2,5-dien-1-yl)-4-phenyl-1,2,4-triazolidin-3,5-dion (7)

Zu **5a** wurden 10 mmol **2** in 50 ml Benzol bei 25°C innerhalb von 1,5 h so zugetropft, daß die Reaktionslösung stets blau gefärbt war (Allgemeine Arbeitsvorschrift). Nach Aufbereitungsvariante A wurden 1,8 g (52 %) **7** in Form gelb gefärbter Kristalle isoliert. – Fp. 134–136°C (Zers.).

4-n-Butyl-1-(1,3,5-tri-tert-butyl-4-oxo-cyclohexa-2,5-dien-1-yl)-2-phenyl-pyrazolidin-3,5-dion (6c)

1c wurde mit 10 mmol **2** in 50 ml Benzol nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift bei 25°C in 2,5 h umgesetzt und nach Variante B aufgearbeitet. Es fielen 0,35 g **6c** als farblose Kristalle aus. Nach säulenchromatographischer Trennung des n-Hexan-Rückstandes wurden aus der 1. Fraktion 1,3 g (50 %) **3** isoliert. – Fp. 130°C (Lit [33] 130–131°C), Misch.-Fp. 130°C. Aus der 2. Fraktion wurden weitere 1,55 g **6c** erhalten. (Gesamtausbeute an **6c**: (78 %)). – Fp. 155°C (Zers.).

4-n-Butyl-4-(1,3,5-tri-tert-butyl-4-oxo-cyclohexa-2,5-dien-1-yl)-1,2-diphenyl-pyrazolidin-3,5-dion (11)

10a wurde mit 10 mmol **2** in 100 ml Benzol nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift bei 25°C in 5–6 h umgesetzt und nach Variante A aufgearbeitet. Es wurden 2,4 g (85 %) **11** als farblose Kristalle erhalten. – Fp. 156°C.

2-Methyl-2-(3,5-di-tert-butyl-2-hydroxy-1-phenyl)-cyclopentan-1,3-dion (12)

Zu einer benzolischen Lösung von **10b** wurden 15 mmol **2** in 80 ml Benzol bei 25°C innerhalb von 7–9 h so zugetropft, daß die Reaktionslösung immer blau gefärbt war (Allgemeine Arbeitsvorschrift). Nach Aufbereitungsvariante B wurden 0,5 g (32 %) **12** als farblose Kristalle isoliert. – Fp. 205–207°C.

Nach säulenchromatographischer Trennung des n-Hexan-Rückstandes wurden aus der 1. Fraktion 1,7 g (54 %) **3** isoliert. – Fp. 130°C (Lit [33] 130–131°C), Misch.-Fp. 130°C. Aus der 2. Fraktion wurden 0,8 g (58 %, bez. auf **10b**) 2,4,6-Tri-tert-butyl-4-hydroxy-cyclohexa-2,5-dien-1-on erhalten. – Fp. 130°C (Lit [28] 130–132°C). Die ¹³C-NMR-Daten stimmen mit bekannten Daten [28] überein.

2-(1,3,5-Tri-tert-butyl-4-oxo-cyclohexa-2,5-dien-1-yl)-1,2,3,4-tetrahydrophthalazin-1,4-dion (6b)

Zu 1,3 g (8 mmol) **1b** in 35 ml Dimethylsulfoxid wurden bei Raumtemperatur unter Argon und Rühren tropfenweise 16 mmol einer Benzol-Lösung von **2** gegeben. Das Ende der Reaktion wurde durch eine bleibende Blaufärbung des Reaktionsgemisches angezeigt. Anschließend wurde der Ansatz vorsichtig unter Eiskühlung mit Wasser versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und noch zweimal mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum (30°C, Wasserbad) abdestilliert. Der feste Rückstand wurde mehrmals mit kaltem n-Hexan gewaschen, mit Benzol versetzt und von ungelöstem Ausgangsstoff **1b** (0,3 g, 23 %) filtriert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum (30°C, Wasserbad) auf wenige Milliliter eingengt, die Restlösung mit n-Hexan versetzt und auf 0°C gekühlt. Dabei fielen gelblich-weiße Kristalle aus, die aus wenig n-Hexan umkristallisiert wurden. Ausbeute 2,21 g (65 %) **6b**. – Fp. 148–152°C (Zers.).

2-(3,5-Di-tert-butyl-2-hydroxyphenyl)-1,2,3,4-tetrahydrophthalazin-1,4-dion (13b)

0,21 g (0,5 mmol) **6b** wurden in einem Schlenk-Gefäß, das mit einer Gasbürette verbunden war, auf 200°C (Metallbad) in Substanz ca. 1 h erhitzt, wobei eine Gasentwicklung beobachtet wurde. Die entstandene Gasmenge wurde volumetrisch bestimmt (0,95 Mol/Mol **6b**). Das Gas wurde mittels GC als Isobuten identifiziert. Nach Abkühlen des Reaktionsproduktes auf Raumtemperatur wurde der feste Rückstand aus Benzol umkristallisiert. Ausbeute 0,19 g (95 %) **13b**. – Fp. 206–209°C.

4,4'-Di-n-butyl-1,1',2,2'-tetraphenyl-4,4'-bipyrazolidin-3,3',5,5'-tetron (16)

0,5 g (0,93 mmol) **11** wurden in siedendem Chlorbenzol 1 h thermolysiert. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der verbleibende Rückstand 4–5 mal mit 10 ml n-Hexan ausgekocht. Die Filtrate wurden vereinigt, das Lösungsmittel abdestilliert und der gelb gefärbte Rückstand aus Ethanol umkristallisiert. Ausbeute 0,18 g (74 %) **18**. – Fp. 148°C (Lit [14] 148°C), Misch.-Fp. 148°C.

Der weiße Rückstand wurde mit wenig Methanol versetzt, **16** wurde abgesaugt und auf Ton getrocknet. Ausbeute 0,2 g (76 %). – Fp. 252°C (Lit [34] 252°C).

Umsetzung von **7** und **11** in Trifluoressigsäure: 1 mmol des Adduktes wurden in 1–2 ml Trifluoressigsäure bei Raumtemperatur gelöst bzw. suspendiert und bei -15°C 1–2 d aufbewahrt.

1-(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxy-1-phenyl)-4-phenyl-1,2,4-triazolidin-3,5-dion (14)

0,7 g (1 mmol) **7** wurden entsprechend der Arbeitsvorschrift umgesetzt. Die Trifluoressigsäure wurde im Vakuum bei 30 bis 35°C abdestilliert und der Rückstand mit ca. 3–4 ml n-Hexan versetzt. Bei -15°C kristallisierte das Produkt aus. Die Kristalle wurden abgesaugt und mit n-Hexan gewaschen. Die n-Hexan-Lösungen wurden vereinigt, auf die Hälfte des ursprünglichen Filtratvolumens eingeeengt und bei -15°C aufbewahrt. Die gebildeten Kristalle wurden abgesaugt und mit den obigen vereinigt. Es wurden 0,38 g (100 %) **14** erhalten. – Fp. 186–189°C.

4-n-Butyl-1,2-diphenyl-4-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-1-phenyl)-pyrazolidin-3,5-dion (17)

0,54 g (1 mmol) **11** wurden entsprechend der Arbeitsvorschrift umgesetzt. Das Produkt kristallisierte bei -15°C aus der Trifluoressigsäure aus. Die Kristalle wurden abgesaugt und mit n-Hexan gewaschen. Die Trifluoressigsäure und die n-Hexan-Lösung wurden vereinigt und das Lösungsmittelgemisch im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wurde mit wenig n-Hexan versetzt und die Lösung bei -15°C aufbewahrt. Die ausgefallenen Kristalle wurden abgesaugt, mit den schon abgetrennten Kristallen vereinigt und umkristallisiert. Es wurden 0,47 g (93 %) **17** erhalten. – Fp. 146–147°C.

Durchführung der ESR-Messungen

Die ESR-Spektren wurden mit 100 kHz Feldmodulation im X-Band-Bereich aufgenommen und mit dem Bruker Spektralcomputer Aspekt 2000 simuliert. Die Proben wurden direkt im ESR-Spektrometer nach den Methoden A) bis D) vorbereitet. Vor Aufnahme der ESR-Spektren wurden die Proben mit Stickstoff gespült.

Methode A) (8): 0,3 ml einer 10^{-2} molaren Lösung von **5a** in Benzol wurden mit **2** versetzt und gut durchmischt.

ESR-Daten von **8**: $a_{\text{N}}(1\text{N}) = 0,776$ mT, $a_{\text{N}}(1\text{N}) = 0,628$ mT, $a_{\text{N}}(1\text{N}) = 0,15$ mT

Methode B) (4c): 0,3 ml einer 10 %igen Benzol-Lösung von **6c** wurden gelinde erwärmt.³⁾

Methode C) (2): 0,3 ml einer 10 %igen Benzol- oder CH_2Cl_2 -Lösung von **7** wurden gelinde erwärmt.³⁾

Methode D) (2, Spintrap von 15): 0,3 ml einer etwa 10 %igen Benzol-Lösung von **11** wurden auf 70 bis 80°C erwärmt. Nach dem ESR-spektroskopischen Nachweis von **2** wurde die Reaktionslösung mit Sauerstoff gespült und anschließend mit Nitrosobenzol versetzt, gut durchmischt und erneut untersucht.³⁾

Literatur

- [1] M. Schulz, M. Meske, Radikalreaktionen an N-Heterocyclen. XII. Mitt., J. Prakt. Chem. **335** (1993) 607
[2] M. C. Chao, N. Rabjohn, J. Org. Chem. **27** (1962) 2765

³⁾ Die beobachteten Kopplungskonstanten und g-Faktoren sind in Übereinstimmung mit den Literaturdaten [19, 24, 35].

- [3] N. Rabjohn, Org. Synth., Coll. Vol. **3** (1955) 375
[4] T. J. Kealy, J. Am. Chem. Soc. **84** (1962) 966
[5] R. C. Cockson, S. S. H. Gilani, I. D. R. Stevens, J. Chem. Soc. **C** **1967** 1905
[6] R. C. Cockson, S. S. H. Gilani, I. D. R. Stevens, Tetrahedron Lett. **1962**, 615
[7] R. C. Cockson, S. S. Gupte, I. D. R. Stevens, C. T. Watts, Org. Synth. **51** (1971) 121
[8] R. A. Clement, J. Org. Chem. **27** (1962) 1115
[9] R. A. Clement, J. Org. Chem. **25** (1960) 1724
[10] T. Jüngling, Dissertation, Technische Hochschule Merseburg 1986
[11] M. Furdik, S. Mikulasek, M. Livar, S. Priehradny, Chem. Zvesti **21** (1967) 427
[12] K. Dimroth, F. Kalk, R. Sell, K. Schlömer, Liebigs Ann. Chem. **624** (1959) 51
[13] L. R. Mahoney, F. C. Ferris, M. A. DaRooge, J. Am. Chem. Soc. **91** (1969) 3883
[14] E. Müller, K. Ley, Chem. Ber. **87** (1954) 922
[15] C. D. Cook, B. E. Norcross, J. Am. Chem. Soc. **81** (1959) 1176
[16] K. Dimroth, W. Tüncher, Synthesis **1977**, 339
[17] N. Tsubokawa, N. Takeda, Y. Sone, Bull. Chem. Soc. Jpn. **55** (1982) 3541
[18] N. Tsubokawa, N. Takeda, Chem. Lett. **1979**, 1459
[19] R. Kluge, L. Omelka, M. Reinhardt, M. Schulz, Chem. Ber. **125** (1992) 2075
[20] A. Alberti, G. F. Pedulli, J. Org. Chem. **48** (1983) 2544
[21] M. C. B. L. Shohoji, H. M. Novais, B. J. Herold, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II **1988**, 1259
[22] L. Omelka, M. Meske, M. Schulz, J. Prakt. Chem. **335** (1993) 435
[23] R. Kluge, Dissertation, Technische Hochschule Merseburg 1987
[24] M. Schulz, M. Reinhardt, E. Scharn, J. Prakt. Chem. **327** (1985) 1037
[25] M. Meske, Dissertation, Technische Hochschule Merseburg 1991
[26] A. Rieker, N. Zeller, Z. Naturforsch. **23b** (1968) 463
[27] M. Eigen, G. Ilgenfritz, W. Kruse, Chem. Ber. **98** (1965) 1623
[28] A. Rieker, S. Berger, Org. Magn. Reson. **4** (1972) 857
[29] H. D. K. Drew, H. H. Hatt, J. Chem. Soc. **1937**, 16
[30] J. Büchi, J. Ammann, R. Lieberherr, E. Eichenberger, Helv. Chim. Acta **36** (1953) 75
[31] W. T. Dixon, D. Murphy, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II **1975**, 850
[32] H. Schick, G. Lehmann, G. Hilgetag, Chem. Ber. **102** (1969) 3238.
[33] G. H. Stillson, D. W. Sawyer, C. K. Hunt, J. Am. Chem. Soc. **67** (1945) 303
[34] A. Blade Font, J. M. Torres, Quim. Ind. Madrid **17** (1971) 110
[35] E. Müller, K. Ley, K. Scheffler, R. Mayer, Chem. Ber. **91** (1958) 2682

Korrespondenzanschrift:

Prof. Dr. rer. nat. habil. Manfred Schulz
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Fachbereich Chemie, Institut für Organische Chemie
Geusaer Str.
D-06217 Merseburg