

## Verbesserung der Empfindlichkeit bei der Identifizierung kurzlebiger Radikale durch Spin Trapping mit einem sterisch gehindertem Nitron

Spin Trapping with an Steric Hindered Nitron

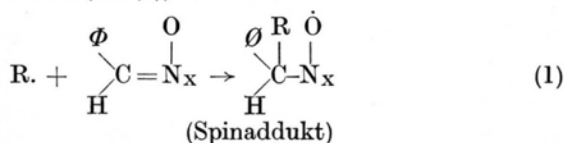
KLAUS SOMMERMEYER und WOLFGANG SEIFFERT  
Institut für Physikalische Chemie  
der Universität Freiburg

(Z. Naturforsch. **30b**, 807 [1975]; eingegangen am 23. Juni 1975)

Spin Trapping, Steric Hindered Nitron

Spin trapping with 2,4,6-trimethoxy-N-t-butylnitron improves the identification of short-lived free radicals at concentrations too low for their direct detection by ESR.

Phenyl-N-t-butylnitron (PBN) und seine *p*-substituierten Derivate finden als Spintraps weitverbreiteten Gebrauch<sup>1,2</sup>. Bei dieser Methode werden kurzlebige Radikale an die C-N-Doppelbindung des Nitrons addiert unter Bildung langlebiger Spinaddukte, die leicht ESR-spektroskopisch nachweisbar sind (Gl. (1)):



Einer der größten Nachteile dieser Methode ist allerdings, daß die  $\beta_{\text{H}}$ - und Stickstoffhyperfeinkopplungskonstanten im ESR-Spektrum nicht sehr empfindlich von R abhängen (Tab. I).

Tab. I. Vergleich der Hyperfeinkopplungskonstanten der Spinaddukte von PBN und 2,4,6-Trimethoxy-PBN. Die Werte in Klammern beziehen sich auf 2,4,6-Trimethoxy-PBN.

R	$a_{\text{N}}$ [G]	$a\beta_{\text{H}}$ [G]
(H <sub>3</sub> C) <sub>2</sub> CNC	14,6 (14,2)	3,07 <sup>5</sup> (11,0)
OCOO	12,7 (13,6)	1,4 <sup>2</sup> (5,5)
(H <sub>3</sub> C) <sub>3</sub> C	14,7 (14,4)	2,4 <sup>4</sup> (10,0)
(H <sub>3</sub> C) <sub>3</sub> CO <sup>a</sup>	14,0	1,5 <sup>1,4</sup>
H <sub>3</sub> C	14,19 (15,4)	3,44 <sup>2</sup> (12,3)

<sup>a</sup> Da R aus Di-t-Butylperoxid erzeugt wurde, kommen beide Möglichkeiten in Betracht.

Sonderdruckanforderungen an K. SOMMERMEYER, Institut für Physikalische Chemie der Universität, D-7800 Freiburg, Albertstraße 21.

Dieser Nachteil wird bei der Verwendung von 2,4,6-Trimethoxy-PBN als Spintrap vermieden.

Wir finden erheblich größere  $\beta_{\text{H}}$ -Hyperfeinkopplungskonstanten und damit eine viel empfindlichere Abhängigkeit von R (Tab. I). Da die Größe der  $\beta_{\text{H}}$ -Hyperfeinkopplungskonstanten vom Diederwinkel zwischen dem das ungepaarte Elektron enthaltende p-Orbital und der Kohlenstoff-Wasserstoffbindung abhängt<sup>3</sup>, führen wir diesen Effekt auf die sterische Hinderung durch die beiden orthoständigen Methoxygruppen auf die freie Drehung um die  $\beta_{\text{C-N}}$ -Bindung im Spinaddukt zurück, so daß im Mittel eine Konformation dominiert, bei der der Diederwinkel erheblich von 90° abweicht. Parasubstituenten haben auf die Hyperfeinkopplungskonstanten der Spinaddukte von PBN nur geringen Einfluß<sup>4</sup>. Wir schließen daher einen elektronischen Substituenteneffekt als Ursache für die großen  $\beta_{\text{H}}$ -Hyperfeinkopplungskonstanten der Spinaddukte von 2,4,6-Trimethoxy-PBN mit hoher Wahrscheinlichkeit aus.

### Experimentelles

2,4,6-Trimethoxy-PBN vom Schmelzpunkt 95,5°C wurde nach 6 dargestellt und durch Umkristallisieren aus Petroläther gereinigt.

#### Analyse

Ber. C 62,90 H 5,23 N 7,92,  
Gef. C 62,80 H 5,45 N 7,72.

<sup>1</sup>H-NMR-Daten in CCl<sub>4</sub> mit TMS als innerer Standard:  $\delta_{\text{H}_a}$ : 7,21 (Intensität 1, Singulett),  $\delta_{\text{H}_{\text{arom}}}$ : 5,97 (Intensität 2, Singulett),  $\delta_{\text{OCH}_3}$ : 3,72 (Intensität 9, in Deuterobenzol 2 Singulett mit Intensitätsverhältnis 1:2),  $\delta$ -t-Bu: 1,52 (Intensität 9).

UV-Daten:  $\lambda_{\text{max}} = 294 \text{ nm}$ ,  $\log \epsilon = 4,004$  (in Äthanol).

Zur Erzeugung der ESR-Spektren genügte Raumtemperatur oder gelindes Erhitzen (60°C) der entsprechenden thermischen Initiatoren mit 2,4,6-Trimethoxy-PBN in Lösung. Die Proben wurden unter Reinstickstoff abgeschmolzen. Als Lösungsmittel diente Benzol p.a., das durch Behandeln mit Benzophenon-Kalium von gelöstem Sauerstoff befreit wurde.

Die Aufnahme der ESR-Spektren erfolgte bei Raumtemperatur mit einem E-9-Spektrometer der Fa. Varian.

<sup>1</sup> E. G. JANZEN, Acc. Chem. Res. **4**, 31 [1971].

<sup>2</sup> E. G. JANZEN u. B. J. BLACKBURN, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 5909 [1968]; J. Amer. Chem. Soc. **91**, 4481 [1969].

<sup>3</sup> C. HELLER u. H. M. MCCONNELL, J. Chem. Phys. **32**, 1535 [1960].

<sup>4</sup> K. SOMMERMEYER, W. SEIFFERT u. W. WILKER, Tetrahedron Letters **20**, 1821 [1974].

<sup>5</sup> M. IWAMURA u. N. INAMOTO, Bull. Chem. Soc. Jap. **43**, 860 [1970].

<sup>6</sup> W. D. EMMONS, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 5739 [1957].