

Hans Günter Aurich\*)

Nitroxide, IV\*\*)

## Die Darstellung von Azomethin-nitroxiden

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Marburg (Lahn)

(Eingegangen am 16. November 1967)

Nach verschiedenen Verfahren werden *C*-Amino-nitrone **1B** (**5**, **15**) bzw. deren Hydrochloride (**9**) dargestellt, die sich zu den Nitroxiden **2** (**6**, **16**, **10**) oxydieren lassen:  $\alpha$ -Anilino-phenyl-acetonitril (**3**) ergibt mit Nitrosoverbindungen in Gegenwart von Basen die Amino-nitrone **5**. Arylhydroxylamine reagieren mit *N*-Phenyl-trimethylacetimidchlorid (**7**) zu den Hydrochloriden **9**. Die *C*-Amino-nitrone **15** werden entweder durch Umsetzung von *N*-Aryl-formimidsäure-äthylestern (**11**) mit Arylhydroxylaminen bzw. tert.-Butylhydroxylamin oder von *N*-Methylen-aminen (**13**) mit aromatischen Nitrosoverbindungen gewonnen.

Bis vor kurzem waren nur wenige Nitroxide beschrieben, die direkt an der Nitroxidgruppe eine Azomethin-Gruppierung enthalten, welche eine Delokalisierung des ungepaarten Elektrons ermöglicht. Es sind dies das Porphyrinradikal<sup>1)</sup>, von dem festgestellt worden ist, daß die Hyperfeinstruktur seines ESR-Spektrums nicht mit einer einzigen Strukturformel in Einklang zu bringen ist<sup>2)</sup>, und das Oxydationsprodukt des *N,N*-Diphenyl-guanidins<sup>3)</sup> sowie in weiterem Sinne das Biradikal Porphyrindin<sup>4,1b, 1c)</sup> und das Anionradikal des 5.5'.5'.5'-Tetramethyl-2.2'-azo- $\Delta^{1,1'}$ -pyrrolin-1.1'-dioxids<sup>5a)</sup>. In keinem dieser Fälle ist jedoch die Frage nach der Delokalisierung des Radikalelektrons in die Azomethingruppe durch eine Analyse der ESR-Spektren geklärt worden<sup>5b)</sup>.

Wie wir bereits mitgeteilt haben<sup>6)</sup>, kann man durch Oxydation von *N*-Hydroxyamidinen **1A**, die wahrscheinlich in der tautomeren Form als *C*-Amino-nitrone **1B** vorliegen, relativ stabile Nitroxide **2** mit einer konjugierten Azomethingruppe erhalten, die wir kurz Azomethin-nitroxide nennen wollen.

\*) Teil der Habilitationsschrift H. G. Aurich, Univ. Marburg, Oktober 1966.

\*\*) III. Mitteil.: H. G. Aurich und F. Baer, Angew. Chem. **79**, 1070 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 1080 (1967); II. Mitteil.: I. c. <sup>6b)</sup>.

1) 1a) O. Piloty und B. Graf Schwerin, Ber. dtsh. chem. Ges. **34**, 1870, 2354 (1901); 1b) R. Kuhn und W. Franke, Ber. dtsh. chem. Ges. **68**, 1528 (1935); 1c) E. Müller und I. Müller-Rodloff, Liebigs Ann. Chem. **521**, 81 (1935).

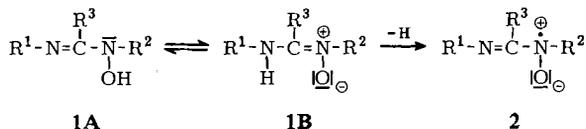
2) K. H. Hausser, Z. Naturforsch. **14a**, 425 (1959).

3) A. L. Buchachenko, Optika i Spektroskopija **13**, 795 (1962); C. A. **58**, 5171 h (1963).

4) O. Piloty und W. Vogel, Ber. dtsh. chem. Ges. **36**, 1283 (1903).

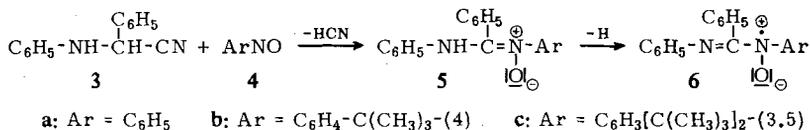
5) 5a) A. R. Forrester und R. H. Thomson, J. chem. Soc. [London] **1965**, 1224; 5b) Nach Fertigstellung des Manuskripts ist eine Arbeit über *N*-Oxide von Imidazolylen erschienen: K. Volkamer, H. Baumgärtel und H. Zimmermann, Angew. Chem. **79**, 941 (1967).

6) 6a) H. G. Aurich und F. Baer, Tetrahedron Letters [London] **1965**, 2517; 6b) H. G. Aurich und F. Baer, Tetrahedron Letters [London] **1965**, 3879.



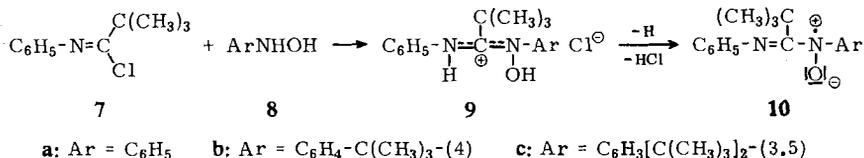
Wir haben nach verschiedenen Verfahren drei Typen solcher Azomethin-nitroxide synthetisiert, die sich hauptsächlich im Rest  $\text{R}^3$  unterscheiden. Um die ESR-Spektren dieser Radikale analysieren und daraus Aussagen über die Spindichteverteilung ableiten zu können, benötigten wir eine ganze Reihe solcher Nitroxide, die in den Phenylkernen mit tert.-Butylgruppen oder Deuterium in geeigneter Weise substituiert sind.

Durch Umsetzung von  $\alpha$ -Anilino-phenylacetonitril (**3**) in methanolischer Lösung mit aromatischen Nitroso-Verbindungen in Gegenwart von Natriummethylat erhält man in guten Ausbeuten die *C*-Anilino-*C*-phenyl-*N*-aryl-nitrone **5**<sup>7)</sup>, die sich leicht mit alkalischer Kaliumhexacyanoferrat(III)-Lösung, mit Bleidioxid oder Nickelperoxid zu den Nitroxiden **6** ( $\text{R}^1-\text{R}^3 = \text{Aryl}$ ) oxydieren lassen.



Die benzolischen Lösungen der Nitroxide **6** sind recht beständig; die Elektronenspektren lassen nach einer Woche noch keine Abnahme der Extinktion erkennen.

Arylhydroxylamine **8** reagieren mit *N*-Phenyl-trimethylacetimidchlorid (**7**) in ätherischer Lösung bei  $0^\circ$  unter Bildung von Hydrochloriden der *C*-Anilino-*C*-tert.-butyl-*N*-aryl-nitrone **9**. Die Oxydation dieser Hydrochloride mit alkalischer Kaliumhexacyanoferrat(III)-Lösung führt zu den ebenfalls in Lösung recht beständigen [ $\alpha$ -Phenylimino-neopentyl]-aryl-nitroxiden **10a-c** ( $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Aryl}$ ,  $\text{R}^3 = \text{tert. Butyl}$ ).

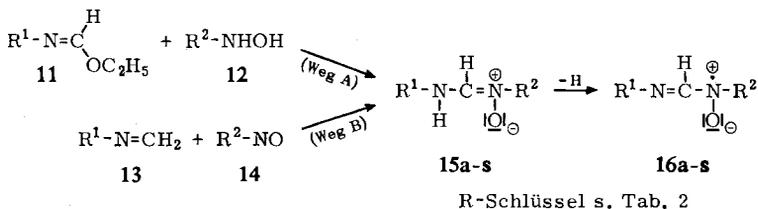


Tab. 1. Übersicht über die dargestellten Hydrochloride **9**

	Ar	Schmp. (Zers.) (% Ausb.)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse		
				C	H	N
<b>9a</b>	$\text{C}_6\text{H}_5$	119–125° (39)	$\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}]\text{Cl}$ (304.8)	Ber. 66.98 Gef. 66.90	6.94 6.60	9.19 9.13
<b>9b</b>	$\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_3-(4)$	94–105° (72)	$\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{O}]\text{Cl}$ (360.9)	Ber. 69.88 Gef. 69.17	8.10 8.16	7.76 7.62
<b>9c</b>	$\text{C}_6\text{H}_3[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2-(3.5)$	115–119° (55)	$\text{C}_{25}\text{H}_{37}\text{N}_2\text{O}]\text{Cl}$ (417.0)	Ber. 72.00 Gef. 72.35	8.94 9.32	6.72 6.56

<sup>7)</sup> H. G. Aurich, Chem. Ber. **98**, 3917 (1965).

Nach zwei bekannten Verfahren<sup>8)</sup> lassen sich die *C*-Amino-nitrone **15** (**1B**, R<sup>3</sup> = H), die ebenfalls mit alkalischer Kaliumhexacyanoferrat(III)-Lösung oder anderen Oxydationsmitteln zu den Nitroxiden **16a-s** (**2**, R<sup>3</sup> = H) oxydiert werden können, darstellen. Wir haben einige *N*-Aryl-formimidsäure-äthylester **11** mit Arylhydroxylaminen oder tert.-Butylhydroxylamin kurzzeitig in Äthanol erhitzt und die *C*-Amino-nitrone **15** dabei in guten Ausbeuten erhalten (Weg A). Weniger einheitlich und mit schlechteren Ausbeuten verläuft die Umsetzung von *N*-Methylen-aminen **13** mit aromatischen Nitrosoverbindungen **14** in Chloroform, die ebenfalls zu den *C*-Amino-nitronen **15** führt (Weg B).



In Tab. 2 sind die nach diesen beiden Verfahren dargestellten Nitrone zusammengestellt.

Die für den Reaktionsweg A erforderlichen *N*-Aryl-formimidsäure-äthylester **11** (Tab. 3) haben wir aus den entsprechenden Aminen und Orthoameisensäure-triäthylester gewonnen<sup>9)</sup>.

Reaktionsweg B ist für die Umsetzung deuterierter Komponenten besonders geeignet, weil sowohl die Darstellung der *N*-Methylen-amine **13** durch Kondensation der Amine mit wäßrigem Formaldehyd<sup>10)</sup> als auch ihre Reaktion mit den Nitrosoverbindungen **14** leicht mit kleinen Substanzmengen durchgeführt werden können.

Nitrosobenzol-d<sub>5</sub> (**14**, R<sup>2</sup> = C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>) wurde aus Nitrobenzol-d<sub>5</sub><sup>11)</sup> durch Reduktion mit Zinkpulver in Äthanol/Glykolmonomethyläther/Wasser in Gegenwart von Ammoniumchlorid und anschließende Oxydation des Hydroxylamins mit Eisen(III)-chlorid erhalten, ohne daß ein merklicher H,D-Austausch stattgefunden hat. Die massenspektrometrische Analyse<sup>12)</sup> ergab einen Gehalt von 95% Nitrosobenzol-d<sub>5</sub> und 5% Nitrosobenzol-d<sub>4</sub> entsprechend einem Gesamtdeuteriumgehalt von 99%. In guter Übereinstimmung damit findet man für das daraus erhaltene *C*-Aminonitron **15f** einen Deuteriumgehalt von 98.7%, bezogen auf die Summenformel C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>D<sub>5</sub>N<sub>2</sub>O (93.5% fünffach und 6.5% vierfach deuteriertes Produkt).

3.5-Di-tert.-butyl-anilin-2.4.6-d<sub>3</sub>, das dann in die entsprechende *N*-Methylen-Verbindung **13** übergeführt wurde, konnte durch fünfmaliges 24stdg. Erhitzen von 3.5-Di-tert.-butyl-anilinhydrochlorid in D<sub>2</sub>O gewonnen werden. Im NMR-Spektrum

8) 8a) *H. Ley*, Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 1451 (1902); 8b) *C. K. Ingold*, J. chem. Soc. [London] **125**, 87 (1924); *M. D. Farrow* und *C. K. Ingold*, ebenda **125**, 2543 (1924); *G. N. Burkhardt*, *A. Lapworth* und *E. B. Robinson*, ebenda **127**, 2234 (1925).

9) *R. M. Roberts*, J. Amer. chem. Soc. **71**, 3848 (1949).

10) *J. G. Miller* und *E. C. Wagner*, J. Amer. chem. Soc. **54**, 3698 (1932).

11) *A. Rieker* und *P. Ziemek*, Z. Naturforsch. **20b**, 640 (1965).

12) Berechnung nach *A. Biemann*, Mass Spectrometry, Organic Chemical Applications S. 204ff, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, San Francisco, Toronto, London 1962.

Tab. 2. Dargestellte C-Amino-nitrono  $R^1-1-NH-CH=N-R^2$  15

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Schmp. (% Ausb.)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen C H N	Methode
15a	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	127–133 <sup>a)</sup> (94)	—		A
15b	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> –C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (4)	77.5–82 <sup>b)</sup> (84)	C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O (268.4)	Ber. 76.08 7.51 10.44 Gef. 75.60 7.56 10.37	A
15c	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> [C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> (3.5)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	136–144 <sup>c)</sup> (86; 36)	C <sub>21</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O (324.5)	Ber. 77.73 8.70 8.63 Gef. 77.45 8.58 8.69	A, B
15d <sup>r</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> [C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> (3.5)	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> –C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (4)	98–101 <sup>d)</sup> (34)	C <sub>25</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> O (380.6)	Ber. 78.90 9.54 7.36 Gef. 78.12 9.55 7.22	B
15e	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> [C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> (3.5)	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> [C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> (3.5)	173–175 <sup>e)</sup> (46)	C <sub>29</sub> H <sub>44</sub> N <sub>2</sub> O (436.7)	Ber. 79.76 10.16 6.42 Gef. 79.64 10.10 6.24	B
15f	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> [C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> (3.5)	C <sub>6</sub> D <sub>5</sub>	137–143 <sup>e)</sup> (26)	C <sub>21</sub> H <sub>23</sub> D <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O (329.5)	Deuteriumgehalt 98.7%	B
15g	C <sub>6</sub> D <sub>3</sub> [C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> (3.5)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	137–142 <sup>e)</sup> (39)	C <sub>21</sub> H <sub>23</sub> D <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O (327.5)	Deuteriumgehalt 95%	B
15h	C <sub>6</sub> D <sub>3</sub> [C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> (3.5)	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> [C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> (3.5)	172–178 <sup>e)</sup> (23)	C <sub>29</sub> H <sub>41</sub> D <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O (439.7)	Deuteriumgehalt 96.5%	B
15i	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> [C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> (2.5)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	134–138 <sup>e)</sup> (74)	C <sub>21</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O (324.5)	Ber. 77.73 8.70 8.63 Gef. 77.62 8.63 8.41	A
15k	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> [C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> (2.5)	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> –C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (4)	138–144 <sup>e)</sup> (66)	C <sub>25</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> O (380.6)	Ber. 78.90 9.54 7.36 Gef. 79.12 9.56 7.61	A
15l	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> –C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (4)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	148–150 <sup>e)</sup> (71)	C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O (268.4)	Ber. 76.08 7.51 10.44 Gef. 75.99 7.43 10.36	A
15m	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> –C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (4)	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> –C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (4)	161–163 <sup>e)</sup> (80)	C <sub>21</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O (324.5)	Ber. 77.73 8.70 8.63 Gef. 77.86 8.80 8.65	A
15n	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> –C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (4)	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> [C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> (3.5)	ohne Isolierung direkt zum Nitroxid 16 n oxydiert			A
15o	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	133–135 <sup>b)</sup> (20)	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O (192.3)	Ber. 68.72 8.39 14.57 Gef. 67.93 8.61 14.41	B
15p	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> –C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (4)	139–145 <sup>g)</sup> (29)	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O (248.4)	Ber. 72.54 9.74 11.28 Gef. 72.65 9.75 11.40	B
15q	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> [C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> (3.5)	181–185 <sup>h)</sup> (39)	C <sub>19</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> O (304.5)	Ber. 74.95 10.59 9.20 Gef. 74.94 10.61 9.06	B
15r	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	163–165 <sup>h)</sup> (54)	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O (192.3)	Ber. 68.72 8.39 14.57 Gef. 68.73 8.45 14.57	A
15s	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> [C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> (3.5)	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	160–166 <sup>i)</sup> (44)	C <sub>19</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> O (304.5)	Ber. 74.95 10.59 9.20 Gef. 75.00 10.64 9.20	A

a) Lit. 8a); Schmp. 130–131°. b) Aus Benzol. c) Aus Petroläther. d) Aus Äther bei –78°. e) Aus Athanol. f) Aus Methylcyclohexan. g) Aus Benzol/Petroläther. h) Aus Ligroin. i) Aus Petroläther bei –78°.

Tab. 3. Dargestellte *N*-Aryl-formimidsäure-äthylester  $R^1-N=\overset{H}{\underset{|}{C}}-OC_2H_5$  **11**

R <sup>1</sup>	Sdp./Torr (% Ausb.)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse		
			C	H	N
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	93–96°/15a)				
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> --C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -(4)	139–143°/13 (64)	C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> NO (205.3)	Ber. 76.05 Gef. 75.62	9.33 8.93	6.82 6.99
C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> [C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> -(2.5)	101–105°/0.1 (73)	C <sub>17</sub> H <sub>27</sub> NO (261.4)	Ber. 78.11 Gef. 77.88	10.41 10.02	5.36 5.21
C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> [C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> -(3.5)	105°/0.1 (46)	C <sub>17</sub> H <sub>27</sub> NO (261.4)	Ber. 78.11 Gef. 78.58	10.41 10.43	5.36 5.30

<sup>a)</sup> Lit. <sup>9)</sup>: Sdp.<sub>10</sub> 87–88° bzw. Sdp.<sub>40</sub> 117°.

des deuterierten Anilins sind die Signale der Aromatenprotonen fast völlig verschwunden. Durch einen Vergleich des verstärkten Integrals der Signale der Aromatenprotonen mit dem Integral des Signals der tert.-Butylprotonen wurde der Deuteriumgehalt auf ungefähr 95% abgeschätzt. Die massenspektrometrische Bestimmung versagte bei dieser Verbindung; es ergaben sich stark schwankende, meist wesentlich geringere Werte.

Bestätigt wird diese Abschätzung durch die massenspektrometrische Bestimmung des Deuteriumgehalts der daraus gewonnenen Amino-nitronen **15g** und **15h**. Für **15g** ergab sich ein Deuteriumgehalt von 95%, bezogen auf die Summenformel C<sub>21</sub>H<sub>25</sub>D<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O (85% dreifach, 14.5% zweifach und 0.5% einfach deuteriertes Produkt). Für **15h** wurde ein Deuteriumgehalt von 96.5%, bezogen auf C<sub>29</sub>H<sub>41</sub>D<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O ermittelt (89.7% dreifach und 10.3% zweifach deuteriertes Produkt).

In den Kernresonanzspektren der partiell deuterierten Verbindungen **15f** bis **15h** finden sich erwartungsgemäß die richtigen Intensitätsverhältnisse für die einzelnen Arten von Protonen ebenso wie bei allen anderen Amino-nitronen **15**. Allgemein zeigen die Kernresonanzspektren von **15a** bis **15n** ein verbreitertes Signal, dessen Lage stark konzentrationsabhängig ist, bei  $\tau - 0.5$  bis  $+2.2$ . Dieses Signal verschwindet nach Behandlung mit D<sub>2</sub>O und wird daher dem Proton am Stickstoff zugeordnet. In den Verbindungen **15o** bis **15s** ist dieses Signal nach höherem Feld verschoben. Das Signal des Wasserstoffatoms am zentralen Kohlenstoff liegt für die Verbindungen **15a–15n** bei  $\tau +1.8$  bis  $+1.4$ , für **15o–15s** um  $\tau +2.2$ . Eine Kopplung zwischen diesem Proton und dem NH-Proton ist nicht sichtbar. Ursache dafür dürfte ein schneller Protonenaustausch zwischen den Molekülen sein, denn auch im Kernresonanzspektrum des *N,N'*-Diphenyl-formamidins findet man keine entsprechende Kopplung. Durch Vergleich mit den Kernresonanzspektren der entsprechenden deuterierten Verbindungen kann man die Signale der Protonen der beiden Phenylkerne unterscheiden (Tab. 4).

Wir interpretieren die unterschiedliche chemische Verschiebung der Protonen der beiden Phenylkerne folgendermaßen: Die stark polarisierte Nitrongruppe in **1B** (R<sup>3</sup> = H) verringert die Elektronendichte im benachbarten Phenylkern (R<sup>2</sup> = Ar<sup>2</sup>) beträchtlich, so daß die Signale seiner Protonen nach niederem Feld verschoben werden. Eine Hydroxylamin-Gruppierung, wie sie in der tautomerer *N*-Hydroxy-

Tab. 4. Chemische Verschiebungen der Aromatenprotonen ( $\tau$ -Werte)

	$\text{Ar}^1\text{-NH-CH}=\overset{\oplus}{\text{N}}\text{-Ar}^2$ $\quad \quad \quad  $ $\quad \quad \quad \text{O}^{\ominus}$		
	Ar <sup>1</sup>		Ar <sup>2</sup>
<b>15c</b>	2.95 (2H, Dubl.) 2.8 (1H, Tripl.)		zentriert um 2.5 und 2.25 (5H, Multipl.)
<b>15f</b>	2.95 (2H, Dubl.) 2.8 (1H, Tripl.)		
<b>15g</b>			zentriert um 2.5 und 2.25 (5H, Multipl.)
<b>15e</b>	3.1 (2H, Dubl.) 2.9 (1H, Tripl.)		2.5 (3H, Singul.)
<b>15h</b>			2.5 (3H, Singul.)
<b>15q</b>			2.7 (3H, Singul.)
<b>15s</b>	3.2 (2H, Dubl.) 2.85 (1H, Tripl.)		

formamidin-Form **1A** ( $R^3 = H$ ) vorliegen würde, könnte eine so deutliche Verschiebung der Protonensignale des Phenylkerns  $Ar^2$  nach niederem Feld im Vergleich zu den Protonensignalen des Phenylkerns  $Ar^1$  nur schwer erklären. Die analogen Verhältnisse bei den Verbindungen **15q** und **15s** stützen diese Ansicht. Wir nehmen daher an, daß die Substanzen **15** in der Nitronform **1B** ( $R^3 = H$ ) und nicht als *N*-Hydroxy-formamidine **1A** ( $R^3 = H$ ) vorliegen.

Die durch Oxydation der entsprechenden *C*-Amino-nitronen **5** bzw. **15** oder ihrer Hydrochloride **9** in benzolischer Lösung erhaltenen Nitroxide **6**, **16** und **10** wurden durch Elektronenspinresonanz-Messungen nachgewiesen. Die Analyse ihrer ESR-Spektren wird in der folgenden Mitteilung beschrieben<sup>13)</sup>.

Über die Beständigkeit der einzelnen Radikale in benzolischer Lösung lassen sich qualitative Aussagen machen auf Grund der Extinktionsabnahme in den Elektronenspektren im sichtbaren Bereich. So sind die Nitroxide **6** (**2**,  $R^3 = \text{Aryl}$ ) und **10** (**2**,  $R^3 = \text{tert.-Butyl}$ ) am stabilsten, ihre Elektronenspektren zeigen nach einer Woche praktisch noch keine Extinktionsabnahme. Die Extinktion des unsubstituierten Phenylimino-methyl-phenyl-nitroxids (**16a**) sinkt dagegen bereits nach 10 bis 20 Stdn. auf etwa die Hälfte ab. *tert.-Butyl*gruppen in einem oder beiden Phenylkernen erhöhen die Stabilität der Nitroxide **16**, und zwar um so mehr, je näher die *tert.-Butyl*gruppen an der Nitroxidgruppe liegen und je größer ihre Zahl ist. Eine weitere Zunahme der Stabilität bringt der Ersatz eines Phenylkerns durch eine *tert.-Butyl*gruppe (**16o**–**16s**). Wir nehmen daher an, daß der Zerfall der Nitroxide durch den Angriff eines zweiten Radikalmoleküls oberhalb oder unterhalb der Nitroxidgruppe eingeleitet wird. Je besser die Nitroxidgruppe sterisch gegen einen solchen Angriff abgeschirmt ist, um so stabiler sind die Radikale. Die Analyse der ESR-Spektren<sup>13)</sup> ergibt für die Nitroxide **16** eine nahezu ebene Struktur. Für die Nitroxide **6** und **10** leitet sich dagegen eine erhebliche Verdrillung der Molekülteile ab, so daß die Nitroxidgruppe hier stark abgeschirmt wird. Dieser Umstand läßt die besondere Stabilität der Nitroxide **6** und **10** verstehen.

Deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen Nitroxid-Typen ergeben sich entsprechend dem unterschiedlichen Molekülbau auch in der Lichtabsorption im sichtbaren Bereich. So absorbieren die Nitroxide **6** und **10** erst unterhalb 500 m $\mu$ .

<sup>13)</sup> H. G. Aurich und F. Baer, Chem. Ber. **101**, 1770 (1968), nachstehend.

stärker. Die Spektren von **6** zeigen ein Maximum bei 480–485 m $\mu$  und anschließend ein weiteres Ansteigen der Extinktion bis zum Ende des sichtbaren Bereichs. Für **10a** findet man ausgeprägte Maxima bei 483, 461 und 448 m $\mu$  und eine Schulter bei 430 m $\mu$ . Dagegen zeigen die Spektren der Nitroxide **16** eine relativ längerwellige Lichtabsorption. Im Spektrum von **16a** liegen Maxima relativ hoher Extinktion bei 607 und 550 m $\mu$ , danach folgt ein kontinuierlicher Anstieg der Extinktion. Für **16r** findet man Maxima bei 597 und 542 m $\mu$ , danach fällt die Extinktion ab, um erst wieder unterhalb von 410 m $\mu$  anzusteigen. Nur die Radikale **16o**–**16q**, deren  $\pi$ -Elektronensystem im Gegensatz zu den anderen Nitroxiden **16** nicht über die Azomethin-gruppe hinausreicht, zeigen um 590 und 550 m $\mu$  nur schwache Schultern geringer Intensität; hier beginnt erst unterhalb von 520 m $\mu$  ein steiler Anstieg der Extinktion.

Die Aufnahme *quantitativer* Elektronenspektren der Azomethin-nitroxide war nicht möglich, weil wir bisher diese Radikale noch nicht in Substanz isoliert haben.

Frau *K. Záhorszky* möchte ich für die Mithilfe bei der Durchführung der präparativen Arbeiten sehr danken. Für die Aufnahme der NMR-Spektren sei Herrn Dr. *F. Baer*, für die massenspektrometrische Deuteriumbestimmung Herrn Dr. *U. Záhorszky* gedankt.

## Beschreibung der Versuche

Die Verbrennungsanalysen wurden von den Mikroanalytischen Laboratorien Dr. *O. Pfundt*, Organisch-chemisches Institut der Universität Göttingen, und *M. Beller*, Göttingen, ausgeführt. Die Ausbeuten sind keine Maximalausbeuten. Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

*Nitrosobenzol-d<sub>5</sub>* (**4** bzw. **14**, Ar bzw. R<sup>2</sup> = C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>): 4.0 g (31 mMol) *Nitrobenzol-d<sub>5</sub>*<sup>11)</sup> werden in einem Gemisch von 50 ccm Äthanol, 18 ccm Glykolmonomethyläther und 5 ccm Wasser gelöst, dann werden 0.75 g *Ammoniumchlorid* zugesetzt und anschließend wird zum Sieden erhitzt. Innerhalb von 20 Min. gibt man 6.0 g (92 mg-Atom) *Zinkstaub* in mehreren Portionen zu, rührt weitere 20 Min. unter Erhitzen und filtriert danach heiß ab. Der Rückstand wird mit heißem Äthanol ausgewaschen und das Filtrat sofort in eine eiskalte Lösung von 7.5 g *Eisen(III)-chlorid* in 200 ccm Wasser gegossen. Dann rührt man noch 15 Min. Dabei scheiden sich Kristalle ab, die nach Absaugen mit verd. Salzsäure und Wasser gewaschen werden. Anschließend wird mit Wasserdampf destilliert und aus sehr wenig Äthanol umkristallisiert. Schmp. 67–68°, Ausb. 0.8 g (23%). Aus dem Massenspektrum der Verbindung berechnet sich ein Deuteriumgehalt von 99%.

*5-Nitroso-1,3-di-tert.-butylbenzol* (**4** bzw. **14**, Ar bzw. R<sup>2</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>[C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>-(3.5)): Zu 75 ccm konz. *Schwefelsäure* gibt man unter Rühren und Eiskühlung in kleinen Portionen 75 g fein gepulvertes *Kaliumpersulfat*, läßt 15 Min. stehen, gießt auf 500 g Eis und neutralisiert unter Eiskühlung mit Kristallsoda (pH 6.8–7.2). Bei +5° fügt man in 5 Min. unter heftigem Rühren 12.0 g (59 mMol) *3,5-Di-tert.-butyl-anilin*<sup>14)</sup> in 600 ccm Äthanol zu. Dabei steigt die Temperatur auf etwa 15° und die Reaktionsmischung beginnt sich grün zu färben. Danach wird noch 5–10 Min. bei 15° gerührt, schnell nacheinander mit 450 ccm Äther und 450 ccm Wasser versetzt, kurz durchgeschüttelt und die Ätherphase sofort abgetrennt. Nach zweimaliger Extraktion der wäßr. Phase mit Äther werden die vereinigten Ätherextrakte mit Wasser ausgewaschen. Man destilliert den Äther ab und destilliert den Rückstand mit Wasserdampf. Im Destillat scheiden sich grüne Kristalle ab. Diese werden mit sehr wenig

<sup>14)</sup> *J. Burgers, W. van Hartingsveldt, J. van Keulen, P. E. Verkade, H. Visser und B. M. Wepster*, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **75**, 1327 (1956).

kaltem Methanol ausgewaschen und schließlich aus Methanol bei tiefer Temp. umkristallisiert. Blaßgrüne Substanz vom Schmp. 93–95°. Ausb. 3.5–4.8 g (27–37%).

$C_{14}H_{21}NO$  (219.3) Ber. C 76.66 H 9.65 N 6.39 Gef. C 76.31 H 9.51 N 6.44

4-Nitroso-*tert.*-butylbenzol (**4** bzw. **14**, Ar bzw.  $R^2 = C_6H_4 - C(CH_3)_3$ -(4)) ist bereits beschrieben worden<sup>7)</sup>.

3.5-Di-*tert.*-butyl-phenylhydroxylamin (**8** bzw. **12**, Ar bzw.  $R^2 = C_6H_3[C(CH_3)_3]_2$ -(3.5)): Zu einer Suspension von 1.0 g (4.6 mMol) 5-Nitroso-1.3-di-*tert.*-butylbenzol in 20 ccm Äthanol und 5 ccm 2*n* wäbr. Ammoniumchlorid-Lösung gibt man bei 0° in 10 Min. unter Umrühren 600 mg (9.2 mg-Atom) Zinkpulver, rührt noch 20 Min. bei 0°, filtriert und wäscht mit Äthanol aus. Zum Filtrat wird bis zur Ausfällung Wasser zugesetzt, abgesaugt und mit wenig kaltem Petroläther gewaschen. Die Substanz wird aus Petroläther bei tiefer Temp. umkristallisiert. Schmp. 87–91°, Ausb. 0.6 g (59%).

$C_{14}H_{23}NO$  (221.3) Ber. C 75.97 H 10.47 N 6.33 Gef. C 76.00 H 10.50 N 6.20

4-*tert.*-Butyl-phenylhydroxylamin (**8** bzw. **12**, Ar bzw.  $R^2 = C_6H_4 - C(CH_3)_3$ -(4)): 10.0 g (56 mMol) 4-Nitro-*tert.*-butylbenzol<sup>15)</sup> werden mit 10 ccm 2*n* wäbr. Ammoniumchlorid-Lösung und 40 ccm Äthanol vermischt. Bei 60–70° gibt man in 20 Min. 16.0 g (245 mg-Atom) Zinkstaub portionsweise zu, rührt weitere 10 Min., saugt ab und gießt das Filtrat in 100 ccm Eiswasser. Dabei fällt ein gelblicher Niederschlag aus, der nach 15 Min. abgesaugt, mit Petroläther gewaschen und getrocknet wird. Das Zinkhydroxid wird mit heißem Äthanol ausgewaschen, das Filtrat in Eiswasser gegeben und wie oben weiterbehandelt. Man löst die Substanz unter Erwärmen in Benzol und fällt mit Petroläther aus: 4.7 g (51%), Schmp. 111–113°.

$C_{10}H_{15}NO$  (165.2) Ber. C 72.69 H 9.15 N 8.48 Gef. C 72.70 H 9.00 N 8.61

*tert.*-Butylhydroxylamin (**12**,  $R^2 = C(CH_3)_3$ ) wurde nach Exner und Kakáč<sup>16)</sup> dargestellt.

3.5-Di-*tert.*-butyl-anilin-2.4.6-*d*<sub>3</sub>: 1.5 g 3.5-Di-*tert.*-butyl-anilin<sup>14)</sup> werden mit 4 ccm einer 10proz. Lösung von Deuteriumchlorid in D<sub>2</sub>O vermischt und unter Stickstoff 24 Stdn. auf 105° erhitzt. Man destilliert im Rotationsverdampfer ab und trocknet den Rückstand sorgfältig im Vakuumexsiccator. Dann vermischt man mit 2 ccm D<sub>2</sub>O, erhitzt 24 Stdn. auf 105°, destilliert erneut das Lösungsmittel ab und trocknet. Diese Operation wird noch dreimal wiederholt. Das Hydrochlorid wird mit 2*n* Ammoniak behandelt, das freie Amin mit Äther extrahiert. Nach Abdampfen des Äthers löst man in Äthanol und fällt mit Wasser aus. Man erhält so 1.0 g 3.5-Di-*tert.*-butyl-anilin-2.4.6-*d*<sub>3</sub> vom Schmp. 53–54°. Im NMR-Spektrum sind die Signale der Aromatenprotonen nur noch ganz schwach angedeutet. Der Vergleich der Intensitäten der verstärkten Signale mit dem Signal der *tert.*-Butylprotonen läßt auf einen Deuteriumgehalt von etwa 95% schließen.

*N*-Aryl-formimidsäure-äthylester (**11**): Nach dem für die Darstellung des *N*-Phenyl-formimidsäure-äthylesters aus Anilin und Orthoameisensäure-triäthylester beschriebenen Verfahren<sup>9)</sup> wurden die folgenden Amine in die entsprechenden *N*-Aryl-formimidsäure-äthylester **11** übergeführt: 4-*tert.*-Butyl-anilin<sup>15)</sup>, 2,5-Di-*tert.*-butyl-anilin<sup>17)</sup> und 3.5-Di-*tert.*-butyl-anilin<sup>14)</sup> (siehe Tab. 3).

*N*-Methylen-*tert.*-butylamin (**13**,  $R^1 = C(CH_3)_3$ )<sup>18)</sup>.

*N*-Methylen-3.5-di-*tert.*-butyl-anilin (**13**,  $R^1 = C_6H_3[C(CH_3)_3]_2$ -(3.5)) bzw. *N*-Methylen-3.5-di-*tert.*-butyl-anilin-2.4.6-*d*<sub>3</sub> (**13**,  $R^1 = C_6D_3[C(CH_3)_3]_2$ -(3.5)): Man löst 1.02 g (5 mMol) 3.5-

<sup>15)</sup> D. Craig, J. Amer. chem. Soc. **57**, 195 (1935).

<sup>16)</sup> O. Exner und B. Kakáč, Collect. czechoslov. chem. Commun. **28**, 1656 (1963).

<sup>17)</sup> M. S. Carpenter, W. M. Easter und T. F. Wood, J. org. Chemistry **16**, 586 (1951).

<sup>18)</sup> G. Pieper in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), IV. Aufl., Stickstoffverbindungen II/III, Band 11/2, S. 78, Georg Thieme-Verlag Stuttgart 1958.

*Di-tert.-butyl-anilin*<sup>14)</sup> in 10 ccm Äthanol und fügt 0.75 ccm 40proz. *Formalin* zu. In der Lösung bilden sich bald Kristalle die nach 1–2 Stdn. abgesaugt werden. Man löst die Substanz bei Raumtemp. in Petroläther und fällt im Kältebad (Trockeneis/Methanol) wieder aus: 0.65 g (60%); beginnt bei 120–130° zu schmelzen, wobei sich spießförmige Kristalle ausbilden, die bei 158–162° erneut schmelzen.

C<sub>15</sub>H<sub>23</sub>N (217.3) Ber. C 82.89 H 10.67 N 6.64 Gef. C 82.87 H 10.89 N 6.45

Mol.-Gew. 240 und 225 in CHCl<sub>3</sub>, 667 in Benzol (Dampfdruck-Osmometer)

*C-Anilino-C-phenyl-N-aryl-nitron* (5): Die Darstellung von **5a** und **5b** ist beschrieben<sup>7)</sup>. *C-Anilino-C-phenyl-N-[3.5-di-tert.-butyl-phenyl]-nitron* (**5c**) wurde analog gewonnen. Ausb. 85%, Schmp. 61–65°.

C<sub>27</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>O (400.5) Ber. C 80.96 H 8.05 N 6.99 Gef. C 80.72 H 7.71 N 6.91

*Hydrochloride der C-Anilino-C-tert.-butyl-N-aryl-nitron* (9): Man löst 5 mMol *N-Phenyl-trimethylacetimidchlorid* (7)<sup>19)</sup> und 5 mMol *Arylhydroxylamin* (8) in je 10 ccm trockenem Äther und gießt unter Eiskühlung zusammen. Nach kurzer Zeit scheidet sich ein zähes Öl ab, das nach Stdn. bzw. Tagen kristallin wird. Man saugt ab und fällt aus Äthylenchlorid/Petroläther um. Siehe Tab. 1.

*C-Amino-nitron* 15: siehe Tab. 2.

*Methode A*: 12.5 mMol *N-Aryl-formimidsäure-äthylester* (11) werden zusammen mit 15 mMol *Aryl-* bzw. *tert.-Butyl-hydroxylamin* (12) in 20 ccm absol. Äthanol 30–90 Min. auf 60–80° erhitzt. Man versetzt nach dem Abkühlen mit Wasser, saugt ab (bei **15r** und **15s** wird die Reaktionslösung zur Trockne eingedampft) und kristallisiert um.

*Methode B*: Man löst 5 mMol *N-Methylen-amin* 13 und 5 bis 10 mMol *Nitrosoverbindung* 14 in 20 ccm Chloroform und läßt im Dunkeln stehen, bis die grüne Farbe verschwunden ist (1–3 Tage, bei **15e** und **15h** 7–10 Tage). Danach dampft man das Chloroform ab und behandelt den Rückstand mit Petroläther. In einigen Fällen kristallisiert sofort ein Nebenprodukt aus, das abgetrennt wird. Die danach in der Petrolätherlösung allmählich auskristallisierende Substanz wird abgesaugt und umkristallisiert.

*Nitroxid-Lösungen*: Die zur Elektronenspinresonanzmessung verwendeten Lösungen von **6**, **10** und **16** werden folgendermaßen hergestellt: Man bereitet eine etwa 10<sup>-3</sup> m Lösung der *Nitron* **5** oder **15** oder der *Hydrochloride* **9** in Benzol (gegebenenfalls muß man die entsprechende Menge Nitron suspendieren, das Radikal geht dann vollständig in Lösung). Die Lösung bzw. Suspension wird mit alkalischer *Kaliumhexacyanoferrat(III)*-Lösung unterschichtet und 2–3 Min. durchgeschüttelt. Dann trennt man die benzolische Lösung des Radikals ab, verdünnt mit Benzol (meist auf Konz. zwischen 10<sup>-4</sup> und 5 · 10<sup>-4</sup> m) und entfernt den Sauerstoff aus der Lösung.

*Protonenresonanzspektren*: Alle Proben wurden in Deuteriochloroform mit Tetramethylsilan als innerem Standard mit dem Gerät Varian S-60 A gemessen.

Die Massenspektren nahm man mit dem Gerät Atlas CH-4 auf; die Proben wurden durch ein Direkteinlaßsystem eingeführt.

<sup>19)</sup> F. Cramer und K. Baer, Chem. Ber. **93**, 1231 (1960).