

Aminyloxide (Nitroxide), XX¹⁾

Bildung von Aminyloxiden bei Reaktionen von Nitriloxiden mit Hydroxylaminen

Hans Günter Aurich* und Karl Stork²⁾

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

Eingegangen am 17. Februar 1975

Nitriloxide **4** reagieren mit Hydroxylaminen **3** unter Bildung der *N*²-Hydroxyamidinyl-*N*¹-oxide **2**. Mit *N*-Isopropylhydroxylamin (**3C**) läßt sich allerdings nur in einem Fall **2C** nachweisen, hier bilden sich durch oxidativen Ringschluß die Folgeradikale **12C**. **12** erhält man auch direkt durch Umsetzung von **4** mit Oximen **7**. Die aus *N*-Arylhydroxylaminen **3E–G** primär gebildeten Radikale **2E–G** wandeln sich unter Ringbildung in die Sekundärradikale **15** oder **16** um. In allen Fällen wirkt **4** in der Reaktionslösung als Dehydrierungsmittel. Setzt man **4** aber mit Aminen **10** um, so sind keine Radikale nachweisbar, man isoliert in guten Ausbeuten die Amidoxime **11**. Die *N*-Arylamidoxime **11E–H** gehen bei der Oxidation mit Bleidioxid in die Benzimidazoloxide **20** über.

Aminyl Oxides (Nitroxides), XX¹⁾

Formation of Aminyl Oxides in the Reaction of Nitrile Oxides with Hydroxylamines

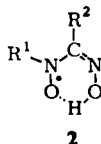
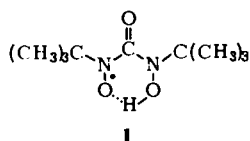
The nitrile oxides **4** react with hydroxylamines **3** to give *N*²-hydroxyamidinyl *N*¹-oxides **2**. Using *N*-isopropylhydroxylamine (**3C**) the corresponding radical **2C** was detectable only in one case, secondary radicals **12C** being formed by oxidative ring closure. The radicals **12** are also obtained directly by reaction of **4** with oximes **7**. The primary radicals **2E–G**, being formed from *N*-arylhydroxylamines **3E–G**, are converted into the secondary radicals **15** or **16** by ring formation. In every case **4** acts as oxidizing agent. On the other hand **4** reacts with amines **10** to form the amidoximes **11** in good yields, no radicals being detectable. Oxidation of *N*-arylamidoximes **11E–H** by lead dioxide yields the benzimidazolyl oxides **20**.

Bei der ESR-spektroskopischen Untersuchung des Hydroxycarbamoyl-aminyls **1** hatten wir festgestellt, daß ein intramolekularer Wasserstofftransfer stattfindet, der zu einer gleichwertigen Kopplung der beiden Stickstoffatome mit dem ungepaarten Elektron führt³⁾. Wir interessierten uns daher auch für *N*²-Hydroxyamidinyl-*N*¹-oxide **2**, denn in solchen Radikalen würde ein entsprechender Wasserstofftransfer zu zwei ungleichwertigen Radikalgruppierungen führen, das hier formulierte Aminyloxid **2** (π -Radikal) würde in diesem Falle in ein Iminyloxid (σ -Radikal) übergehen. Außerdem sollte die Oximgruppe in **2** Möglichkeiten zu Folgereaktionen dieser Aminyloxide eröffnen.

¹⁾ XIX. Mitteil.: H. G. Aurich und P. Höhle, Tetrahedron Lett. 1974, 279.

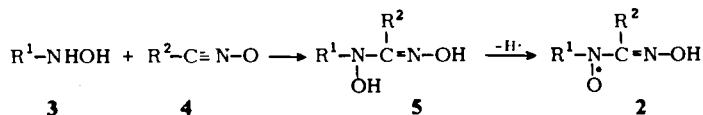
²⁾ Teil der Dissertation K. Stork, Univ. Marburg 1974.

³⁾ H. G. Aurich und K. Stork, Tetrahedron Lett. 1972, 555.



A. Die Produkte der Umsetzung von Nitriloxiden mit Hydroxylaminen und Aminen

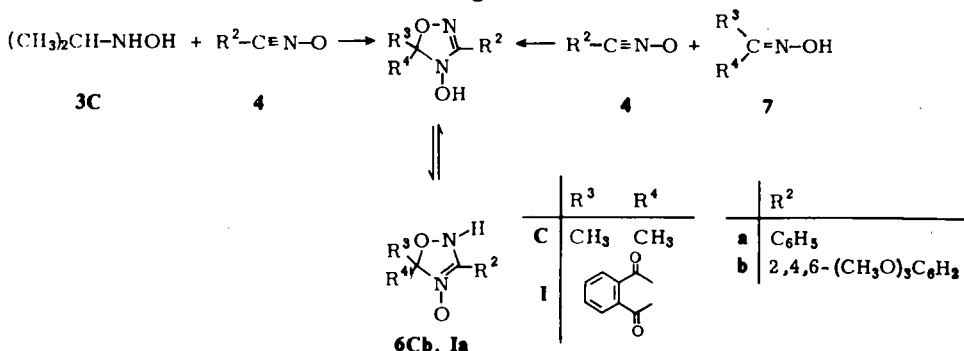
Der einfachste Weg zur Darstellung von Radikalen des Typs 2 schien uns die Umsetzung von *N*-substituierten Hydroxylaminen 3 mit Nitriloxiden 4 zu den *N*¹,*N*²-Dihydroxyamidinen 5 und deren anschließende Oxidation zu sein. Bisher war nur 5Aa beschrieben⁴⁾.



	R ¹		R ²
A	H	a	C ₆ H ₅
B	CH ₃	b	2,4,6-(CH ₃ O) ₃ C ₆ H ₂
C	(CH ₃) ₂ CH	c	2,4,6-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₃
D	(CH ₃) ₃ C	d	CH ₃
E	C ₆ H ₅	e	(CH ₃) ₂ CH
F	4-(CH ₃) ₂ CC ₆ H ₄	f	(CH ₃) ₃ C
G	3,5-[(CH ₃) ₃ C] ₂ C ₆ H ₃		
H	2,5-[(CH ₃) ₃ C] ₂ C ₆ H ₃		

Wir haben eine Reihe von Nitriloxiden 4, die wir in einigen Fällen aus den Hydroximoylchloriden direkt in der Reaktionslösung erzeugten, in Chloroform, Äther oder Benzol mit verschiedenen Hydroxylaminen 3 umgesetzt, konnten aber nur die Verbindungen 5Aa, Da und Df in Ausbeuten zwischen 53 und 68% isolieren. In der Reaktionslösung traten in allen Fällen in erheblicher Konzentration Radikale auf. Der damit zusammenhängende Redoxprozeß hängt von der Art des Hydroxylamins ab.

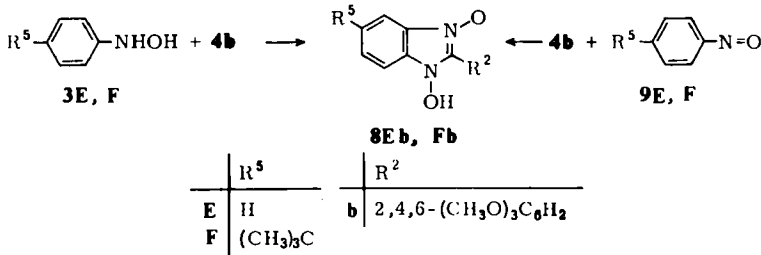
Mit *N*-Isopropylhydroxylamin konnten wir in einem Fall eine Verbindung isolieren, der die Struktur 6Cb zukommt, wie ihre unabhängige Synthese durch 1,3-dipolare Cycloaddition aus 2,4,6-Trimethoxybenzonitriloxid (4b) und Acetonoxim (7C) ergab. Nach der zweiten Methode wurde auch 6Ia dargestellt.



⁴⁾ H. Ley, Ber. Deut. Chem. Ges. 31, 2127 (1898).

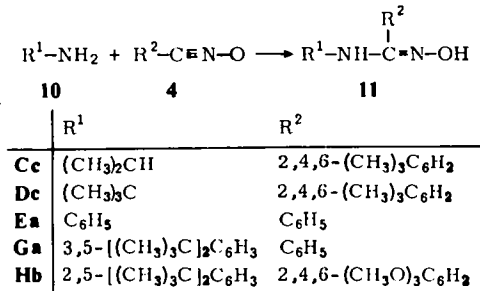
Solche 1,3-dipolaren Cycloadditionen wurden bereits von *Huisgen* durchgeführt. Die aus Benzonitriloxid und Aldoximen primär gebildeten Cycloaddukte **6** konnten in diesem Falle allerdings nicht isoliert werden, sondern gingen unter Wasserabspaltung in die entsprechenden 1,2,4-Oxadiazole über⁵⁾.

Bei der Umsetzung von Nitriloxiden mit Arylhydroxylaminen entstehen unter Substitution der *ortho*-Position des Phenylkerns die 1-Hydroxybenzimidazol-3-oxide **8Eb**, **Fb**, die ebenfalls auf unabhängigem Wege aus **4** und den Nitrosoverbindungen **9E**, **F** erhalten wurden⁶⁾.



Sowohl mit *N*-Isopropylhydroxylamin als auch mit *N*-Arylhydroxylaminen werden bei der Einwirkung von Nitriloxiden primär offensichtlich die Produkte **5** gebildet, denn ESR-spektroskopisch lassen sich, zumindest in einigen Fällen, zunächst die entsprechenden Aminyloxide **2** nachweisen, bevor Folgeradikale von **6** bzw. **8** auftreten (s. u.). Da **6** und **8** Oxidationsprodukte von **5** darstellen, erhält man sie in höherer Ausbeute und schneller, wenn man die Reaktion in Gegenwart von Bleidioxid durchführt.

Zum Vergleich wurde eine Reihe von Amidoximen **11**⁷⁾ aus Nitriloxiden **4** und Aminen **10** dargestellt. Hier wurden im Gegensatz zur Umsetzung mit den Hydroxylaminen in jedem Falle die Produkte **11** in sehr guten Ausbeuten isoliert. In der Reaktionslösung traten keine Radikale auf.



B. N²-Hydroxyamidinyl-N¹-oxide **2**

Bildung von **2**

Wie sich ESR-spektroskopisch zeigen läßt, erfolgt die Bildung von **2** direkt bei der Umsetzung der Nitriloxide **4** mit Hydroxylamin, *N*-Methyl-, *N*-Isopropyl-, *N*-*tert*-

⁵⁾ K. Bast, M. Christl, R. Huisgen und W. Mach, Chem. Ber. **105**, 2825 (1972).

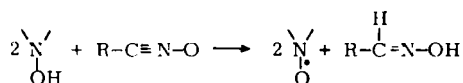
⁶⁾ F. Minisci, R. Galli und A. Quilico, Tetrahedron Lett. **1963**, 785.

⁷⁾ Ch. Grundmann und P. Grünanger, The Nitrile Oxides, Organische Chemie in Einzeldarstellungen, S. 161 ff., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1971.

Butyl- oder *N*-Arylhydroxylamin ohne Zusatz eines weiteren Oxidationsmittels; die Dehydrierung von **5** wird von einem Teil des Nitriloxids **4** bewirkt. Allerdings ist mit *N*-Isopropylhydroxylamin die Folgereaktion zu **6** so schnell, daß nur in einem Fall das Primärradikal – nämlich **2Cb** – ESR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte. Dagegen verlaufen mit *N*-Arylhydroxylaminen die Redoxreaktionen in der Lösung langsamer, so daß die ESR-Spektren der entsprechenden Radikale **2E–G** in den meisten Fällen aufgenommen werden konnten. Am stabilsten sind die Aminyloxide **2D** ($R^1 = C(CH_3)_3$), die erst nach mehreren Tagen in der Lösung in Sekundärradikale umgewandelt werden. Die isolierten *N*¹,*N*²-Dihydroxyamidine **5Aa**, **5Da** und **5Df** bilden natürlich beim erneuten Auflösen keine Radikale, durch Zusatz von Bleidioxid oder auch Nitriloxid entstehen jedoch die entsprechenden Aminyloxide **2**, deren ESR-Spektren mit den Spektren der in der Reaktionslösung direkt entstandenen Radikale identisch sind.

Das bei der Reaktion von **4c** mit *N*-*tert*-Butylhydroxylamin als Reduktionsprodukt entstandene 2,4,6-Trimethylbenzaldoxim wurde durch dünnschichtchromatographische Trennung des Reaktionsgemisches nachgewiesen.

Bemerkenswert ist, daß die Nitriloxide **4** nur die Dihydroxyamidine **5**, nicht aber die Amidoxime **11** zu dehydrieren vermögen. Hierfür ist ganz offensichtlich die Bildung der besonders energiearmen Aminyloxidgruppierung (N–O-Anderthalbfachbindung)⁸⁾ aus **5** verantwortlich.



Diese leichte Dehydrierbarkeit der Hydroxylaminogruppe spiegelt sich auch in der relativ niedrigen Bindungsdissoziationsenergie von 72–74 kcal/mol für ungehinderte *N,N*-Dialkylhydroxylamine im Vergleich zu 86 kcal/mol für ungehinderte Oxime wider⁹⁾.

ESR-Spektren der Radikale **2**

In den ESR-Spektren der Radikale **2** gibt es keinen Hinweis auf einen dynamischen Prozeß im Molekül wie einen intramolekularen Wasserstofftransfer. Die Spektren zeigen Kopplungen des ungepaarten Elektrons mit den beiden Stickstoffkernen, die Größe der Kopplungskonstanten weist die Radikale eindeutig als Aminyloxide (π -Radikale) aus (siehe Tab. 1). Dabei wird in Analogie zu anderen Amidinyl-*N*-oxiden¹⁰⁾ die größere Kopplungskonstante dem Aminyloxid-Stickstoff und die kleinere dem Imino-Stickstoff zugeordnet. Daneben ist in den meisten Fällen auch die Kopplung des Protons der OH-Gruppe aufgelöst ($a_{\text{OH}}^{\text{H}} = 0.5 - 1.0 \text{ G}$), die nach Substitution durch Deuterium (Behandeln mit D_2O) verschwindet. Außerdem treten mit Ausnahme von **2D** die Kopplungen von Protonen des Restes R^1 auf, in einzelnen Fällen auch solche des Restes R^2 . Die Kopplungskonstanten der Methylprotonen in der Reihe **2B** liegen jeweils in der gleichen Größenordnung wie a^{N} für den Aminyloxid-Stickstoff. Dadurch wird die Zuordnung der beiden Stickstoffkopplungen eindeutig gesichert¹¹⁾.

⁸⁾ E. G. Rozantsev, *Free Nitroxyl Radicals*, S. 120ff., Plenum Press, New York, London 1970.

⁹⁾ L. R. Mahoney, G. D. Mendenhall und K. U. Ingold, *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 8610 (1973).

¹⁰⁾ H. G. Aurich, H. Forster, A. Lotz und W. Weiss, *Chem. Ber.* **106**, 2832 (1973).

¹¹⁾ A. R. Forrester, J. M. Hay und H. R. Thomson, *Organic Chemistry of Stable Free Radicals*, S. 194f., Academic Press, London, New York 1968.

Tab. I. Kopplungskonstanten der Aminyloxide 2 (in Gauß)

	R ¹	R ²	a ₁ ^N	a ₂ ^N	a _{OH} ^H	a _H ^H	a _H ^H
2Aa ^{e)}	H	C ₆ H ₅	6.9	4.5	0.75	10.75 (1H)	—
2Aa-d ₂ ^{e)}	D	C ₆ H ₅	6.65	4.6	^{d)}	1.6 ^{d)} (1D)	—
2Ba ^{a)}	CH ₃	C ₆ H ₅	9.15	4.65	1.0	8.35 (3H)	—
2Bb ^{a)}	CH ₃	2,4,6-(CH ₃ O) ₃ C ₆ H ₂	9.15	4.65	1.0	8.1 (3H)	—
2Be ^{b)}	CH ₃	(CH ₃) ₂ CH	8.9	4.9	^{f)}	8.2 (3H)	—
2Bf ^{b)}	CH ₃	(CH ₃) ₃ C	11.1	2.8	^{f)}	10.1 (3H)	—
2Cb ^{a)}	(CH ₃) ₂ CH	2,4,6-(CH ₃ O) ₃ C ₆ H ₂	9.6	4.8	1.0	2.4 (1H)	—
2Da ^{a, b)}	(CH ₃) ₃ C	C ₆ H ₅	9.8	4.3	0.55	—	0.5 (3H)
			12.1	1.2	^{f)}	—	0.3 (2H)
2Db ^{a)}	(CH ₃) ₃ C	2,4,6-(CH ₃ O) ₃ C ₆ H ₂	9.5	4.25	0.68	—	—
2Dc ^{a)}	(CH ₃) ₃ C	2,4,6-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂	10.0	4.5	0.9	—	—
2Dd ^{b)}	(CH ₃) ₃ C	CH ₃	9.4	4.3	0.8	—	2.15 (3H)
2De ^{b)}	(CH ₃) ₃ C	(CH ₃) ₂ CH	9.9	2.95	^{f)}	—	3.6 (1H)
2Df ^{b)}	(CH ₃) ₃ C	(CH ₃) ₃ C	12.8	1.5	^{f)}	—	—
2Eb ^{a)}	C ₆ H ₅	2,4,6-(CH ₃ O) ₃ C ₆ H ₂	8.8	3.65	0.75	1.5 (3H)	—
						0.75 (2H)	—
2Ef ^{b)}	C ₆ H ₅	(CH ₃) ₃ C	10.05	0.9	^{f)}	2.6 (3H)	—
2Fb ^{a)}	4-(CH ₃) ₃ CC ₆ H ₄	2,4,6-(CH ₃ O) ₃ C ₆ H ₂	8.5	3.6	0.7	0.9 (2H)	—
2Gb ^{a)}	3,5-[(CH ₃) ₃ C] ₂ C ₆ H ₃	2,4,6-(CH ₃ O) ₃ C ₆ H ₂	8.1	3.7	0.6	1.5 (2H)	—
						0.7 (2H)	—
						1.4 (3H)	—

^{a)} In Chloroform. ^{b)} In Äther. ^{c)} In Benzol. ^{d)} $a^P/a^D = 6.7$, theoretischer Wert 6.514. ^{e)} Triplettaufspaltung — $a^H/a^D = 6.7$, theoretischer Wert 6.514. ^{f)} $a^H <$ Linienbreite. ^{g)} 2 Spezies.

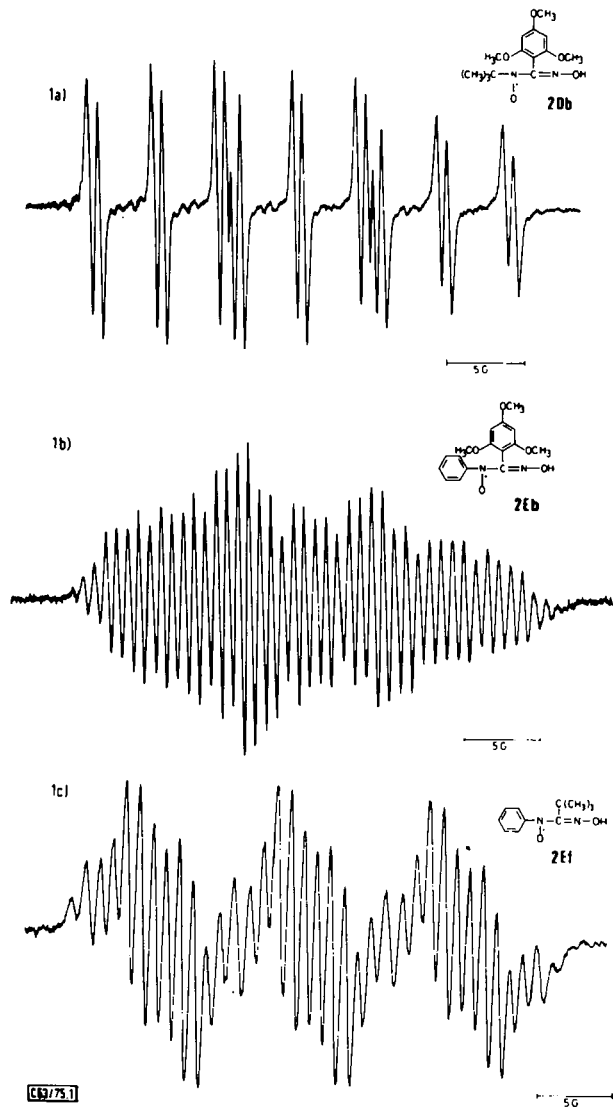
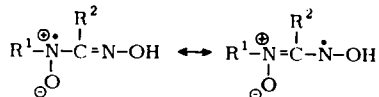


Abb. 1. ESR-Spektren von **2Db** (a), **2Eb** (b) und **2Ef** (c)

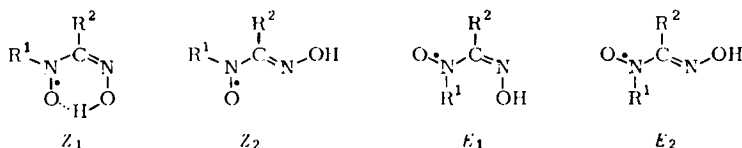
Für die meisten Aminyloxide mit $R^1 = \text{Alkyl}$ (**2B–D**) sind die Werte für a_2^N mit 4–5 G relativ hoch, während die Werte für a_1^N (9–10 G) im Vergleich zu Dialkylaminyl-oxiden ($a^N \approx 15 \text{ G}$)¹¹⁾ deutlich erniedrigt sind. (Der noch geringere Wert für a_1^N in **2A** ist auf den Ersatz der Alkylgruppe durch H zurückzuführen¹¹⁾.) Das deutet auf eine starke Delokalisierung des ungepaarten Elektrons von der Aminyloxid- in die Oximgruppe hin.



Man kann daraus den Schluß ziehen, daß Aminyloxid- und Oximgruppe mindestens angenähert planar angeordnet sind (vgl. auch die Kopplungskonstanten der planaren, cyclischen Radikale **12**, s. u.). Das gleiche gilt auch für **2Eb**, **Fb** und **Gb** ($R^1 = \text{Aryl}$), a_1^N und a_2^N sind hier etwas kleiner infolge der Delokalisierung des ungepaarten Elektrons in den Phenylring R^1 , die sich auch durch die Kopplung der Phenylprotonen zu erkennen gibt.

Lediglich die Kopplungskonstanten von **2Bf**, **De**, **Df** und **Ef** und der zweiten Spezies von **2Da** fallen aus diesem Rahmen heraus. Hier ist eine deutliche Verringerung von a_2^N und eine deutliche Vergrößerung von a_1^N zu verzeichnen. Die dadurch angezeigte geringere Delokalisierung des ungepaarten Elektrons von der Aminyloxid- in die Oximgruppe ist offensichtlich auf eine stärkere Verdrillung dieser beiden Molekülteile zurückzuführen. In Übereinstimmung damit ist auch in allen diesen Fällen die Kopplung des Protons der OH-Gruppe wesentlich kleiner geworden und daher nicht mehr aufgelöst. Die wachsende sterische Wechselwirkung als Ursache einer zunehmenden Verdrillung um die C–N-Einfachbindung läßt sich besonders deutlich an dem Gang der Kopplungskonstanten in der Reihe **2Dd** → **2Df** ablesen.

Für die Radikale mit angenähert planarem Molekülgerüst sind grundsätzlich je zwei *Z*- und *E*-Konformationen möglich:



Obwohl wir aufgrund der vorliegenden Daten keine eindeutige Entscheidung treffen können, halten wir die Z_1 -Konformation für die wahrscheinlichste. Dafür spricht, daß die Kopplungskonstante des Protons der OH-Gruppe in der gleichen Größenordnung liegt wie bei **1**, was auch hier auf das Vorhandensein einer Wasserstoffbrücke schließen läßt.

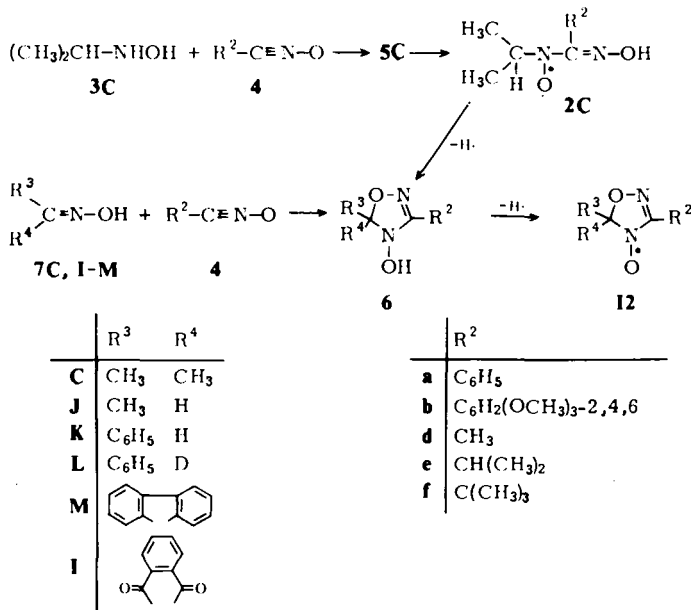
Auf jeden Fall kann die Planarität des Molekülgerüsts nur erreicht werden, wenn der Substituent R^2 so angeordnet ist, daß er einen möglichst geringen Raumbedarf hat. Das bedeutet, daß Phenylkerne als Substituent R^2 senkrecht zur Molekülebene stehen. Die Ähnlichkeit der Kopplungskonstanten der Radikale **2Da** (1. Spezies), **2Db**, **2Dc** (alle $R^2 = \text{Aryl}$) mit denen von **2Dd** ($R^2 = \text{CH}_3$) spricht für diese Aussage. Für die zweite Spezies von **2Da** findet man Kopplungen der Phenylprotonen. Daraus kann man schließen, daß in diesem Fall der Phenylkern nicht mehr senkrecht zur Molekülebene steht, was wiederum nur möglich ist, wenn eine Verdrillung um die C–N-Einfachbindung stattfindet (siehe veränderte Werte für a_1^N und a_2^N).

C. Δ^2 -1,2,4-Oxadiazolanyl- N^4 -oxide **12**

Bildung von **12**

Bei der Umsetzung von *N*-Isopropylhydroxylamin (**3C**) mit 2,4,6-Trimethoxybenzotrinitroxid (**4b**) konnten wir nach kurzer Zeit das Radikal **2Cb** nachweisen, sein ESR-Spektrum war jedoch von Anfang an von dem einer zweiten Komponente überlagert. Nach einigen Stunden war **2Cb** völlig verschwunden, so daß das saubere ESR-Spektrum

eines neuen Radikals erhalten wurde. Dieses Radikal entstand von Anfang an, wenn der Reaktionsmischung Bleidioxid zugefügt wurde, es bildete sich auch direkt bei der Oxidation der isolierten Verbindung **6Cb** mit Bleidioxid. Schließlich wurde es auch in erheblicher Konzentration bei der Umsetzung von **4b** mit Acetonoxim (**7C**) in der Reaktionslösung nachgewiesen. Das ESR-Spektrum (s. Tab. 2) zeigt eine Kopplung mit zwei unterschiedlichen Stickstoffkernen und mit sechs gleichwertigen Protonen an. Diesem Radikal muß daher die Struktur **12Cb** zugeordnet werden.



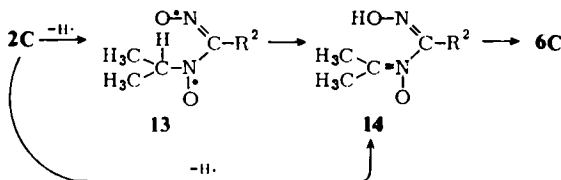
Die Umsetzung von **3C** mit den Nitriloxiden **4a**, **d-f** ergab die entsprechenden Radikale **12Ca**, **Cd-f**, ohne daß in diesen Fällen der Nachweis der Radikale **2C** gelang. Alle Radikale **12C** konnten auch bei der Reaktion von Acetonoxim (**7C**) mit den Nitriloxiden **4** ohne Zusatz eines weiteren Oxidationsmittels erhalten werden. Bei Zusatz von Bleidioxid erfolgte die Radikalbildung allerdings schneller und in stärkerem Maße. Die Radikale **12C** sind in Lösung durchweg mehrere Stunden stabil.

Schließlich wurden auf dem zweiten Wege, ausgehend von den Oximen **7I-M**, die Aminyloxide **12I-M** erzeugt. **12J-L** sind sehr instabil, ihre Halbwertszeit beträgt nur wenige Minuten.

Somit müssen für die Entstehung von **12C** aus *N*-Isopropylhydroxylamin (**3C**) und den Nitriloxiden **4** zwei Reaktionswege diskutiert werden. Wenigstens in einem Fall ist das intermediäre Auftreten eines Radikals **2C** und damit indirekt die Bildung von **5C** gesichert. Da Aminyloxide mit β -ständigen Wasserstoffen leicht zu Nitronen dehydrierbar sind¹²⁾, erscheint die Entstehung von **6C** aus **2C** durch Dehydrierung zu **14** – auf direktem Wege oder über die Zwischenstufe **13** – und anschließenden Ringschluß von **14** vernünftig.

¹²⁾ l. c. ¹¹⁾, S. 193.

Daß es bei der Umsetzung von **4c** mit Isopropylamin (**10C**) nicht zu einem analogen oxidativen Ringschluß des Addukts **11Cc** kommt, ist auch verständlich, weil in diesem Falle die Möglichkeit zur Ausbildung einer besonders energiearmen, leicht weiter dehydrierbaren Zwischenstufe fehlt, wie sie die Aminyloxidfunktion in **2C** darstellt.



Die leicht verlaufende 1,3-dipolare Cycloaddition zwischen Nitriloxiden **4** und Oximen **7⁵⁾** läßt natürlich auch die Möglichkeit offen, daß die Bildung von **12C** durch Dehydrierung von *N*-Isopropylhydroxylamin (**3C**) zu Acetonoxim (**7C**) eingeleitet wird, wobei wiederum ein Teil des Nitriloxids als Dehydrierungsmittel wirkt. Die bisher vorliegenden Ergebnisse erlauben keine Unterscheidung zwischen diesen beiden Reaktionswegen. In beiden Fällen ist es jedenfalls die leichte Dehydrierbarkeit der Hydroxylamingruppe durch das Nitriloxid, die die Reaktion in Richtung auf das Produkt **12C** durchreißt.

ESR-Spektren der Radikale **12**

Die aus den ESR-Spektren der Aminyloxide **12** ermittelten Kopplungskonstanten für den Aminyloxid-Stickstoff liegen zwischen 7.4 und 8.6 Gauß und sind um etwa 1 Gauß kleiner als die der vergleichbaren angenähert planaren Aminyloxide **2B–D**. Die Kopplungskonstanten für den Iminostickstoff (4.9–5.5 G) haben im Vergleich zu **2B–D** um etwa 0.5 G zugenommen. Das scheint für eine noch etwas stärkere Delokalisierung des ungepaarten Elektrons in die Oximgruppe zu sprechen, was auch plausibel ist, weil das konjugierte π -System in **12** mit Sicherheit eben ist. Andererseits kann diese Veränderung

Tab. 2. Kopplungskonstanten der Aminyloxide **12** in Äther (in Gauß)

	R ²	R ³	R ⁴	a ₄ ^N	a ₂ ^N	a _{R²} ^H	a _{R³,R⁴} ^H
12Ca	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	7.9	5.4	0.3 (1H) 0.15 (2H)	0.3 (6H)
12Cb	C ₆ H ₂ (OCH ₃) ₃ -2,4,6	CH ₃	CH ₃	7.75	5.1	—	0.37 (6H)
12Cd	CH ₃	CH ₃	CH ₃	7.85	5.1	2.6 (3H)	0.38 (6H)
12Ce	CH(CH ₃) ₂	CH ₃	CH ₃	8.5	5.2	1.8 (1H)	0.3 (6H)
12Cf	C(CH ₃) ₃	CH ₃	CH ₃	8.6	5.1	—	0.38 (6H)
12Jb	C ₆ H ₂ (OCH ₃) ₃ -2,4,6	CH ₃	H	8.5	5.5	—	0.6 (3H) 23.0 (1H)
12Ka	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	8.0	5.4	—	22.8 (1H)
12La	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	D	7.9	5.25	—	3.44 (1D) ^{a)}
12Ma	C ₆ H ₅			7.6	5.2	—	—
12Md	CH ₃			7.4	4.9	2.5 (3H)	—
12Ia	C ₆ H ₅			7.5	5.0	—	—

^{a)} Tripletttaufspaltung – $a^H/a^D = 6.6$, theoretischer Wert 6.514.

aber auch durch andere Effekte bewirkt werden, z. B. durch die wahrscheinlich unterschiedliche Konformation (*E*-Konformation bezüglich der 3,4-Bindung für **12**) oder durch den Einbau der Amidengruppierung in ein Fünfringsystem, in dem wahrscheinlich leichte Valenzwinkelspannungen auftreten. In den Radikalen **12C** findet man für die beiden Methylgruppen Kopplungskonstanten zwischen 0.3 und 0.4 G. Die zusätzliche Kopplung von drei Protonen in **12Ca** wird wahrscheinlich durch die *o*- und *p*-Protonen des Phenylkerns verursacht.

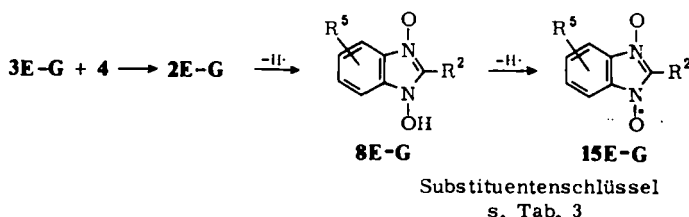
Besonders bemerkenswert ist die große Kopplung des Ringprotons $R^4 = H$, die ganz offensichtlich auf eine quasi-axiale Stellung dieses Protons zurückzuführen ist. Zwar findet man auch in Pyrrolidinyln-oxiden Kopplungskonstanten in dieser Größenordnung für das β -Proton, allerdings ist in diesem Fall auch die Stickstoffkopplungskonstante fast doppelt so groß wie hier¹³⁾.

D. Benzimidazolyl- N^1, N^3 -dioxide **15** und 1,2,4-Benzoxadiazolyl- N^4 -oxide **16**

Bildung von **15**

Bei der Umsetzung von Arylhydroxylamin **3E-G** mit 2,4,6-Trimethoxybenzonnitriloxid (**4b**) in Chloroform sind nach wenigen Minuten die N^2 -Hydroxyamidinyl- N^1 -oxide **2Eb, Fb** und **Gb** ESR-spektroskopisch nachweisbar (siehe z. B. Abb. 1b). Nach mehreren Stunden haben sich jedoch die ESR-Spektren der Reaktionslösungen grundlegend geändert (siehe z. B. Abb. 2). Die Sekundärradikale entstehen sofort nach Vermischen der Reaktionspartner, wenn die Reaktionslösung mehrere Minuten intensiv mit Bleidioxid geschüttelt wird. Diesen Radikalen kommt die Struktur von Benzimidazolyl- N^1, N^3 -dioxiden **15** zu, denn bei der Oxidation der aus der Reaktionslösung isolierten N^1 -Hydroxybenzimidazol- N^3 -oxide **8Eb** und **Fb** in Chloroform mit Bleidioxid oder Nitriloxid **4b** wurden die gleichen ESR-Spektren erhalten.

In analoger Weise wurden durch Umsetzung von *N*-Phenylhydroxylamin (**3E**) mit Benzonnitriloxid (**4a**) und Acetonitriloxid (**4d**) die Radikale **15Ea** und **Ed** gebildet. Diese beiden Radikale sind bereits früher beschrieben worden^{14, 15)}. **15Eb** war von uns bereits aus Benzotriazolyl-1-oxid und **4b** dargestellt worden¹⁵⁾.



Bei der Umsetzung von *N*-(2,5-Di-*tert*-butylphenyl)hydroxylamin (**3H**) mit **4b** in Chloroform entsteht sofort ein Radikalgemisch, dessen ESR-Spektrum nicht interpretierbar ist. Nach kurzer Oxidation mit Bleidioxid wird ein einheitliches ESR-Signal erhalten, das mit dem des Reaktionsprodukts aus *N*-(4-*tert*-Butylphenyl)hydroxylamin

¹³⁾ E. G. Janzen, C. A. Evans und J. I.-P. Liu, J. Magn. Resonance 9, 513 (1973).

¹⁴⁾ A. T. Balaban, P. J. Halls und A. R. Katritzky, Chem. Ind. (London) 1968, 651.

¹⁵⁾ H. G. Aurich und W. Weiss, Chem. Ber. 106, 2408 (1973).

(3F) identisch ist. Dem gebildeten Radikal kommt also die Struktur **15Fb** zu. Offenbar wird aus sterischen Gründen beim Ringschluß die *o*-ständige *tert*-Butylgruppe abgespalten.

ESR-Spektren von 15

Die Kopplungskonstanten von **15** sind in Tab. 3 zusammengefaßt.

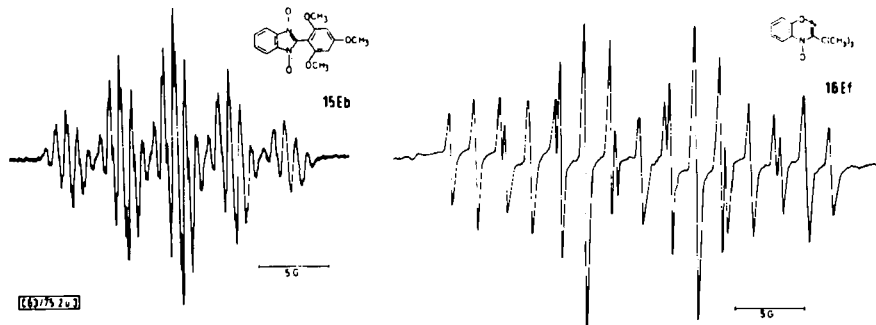


Abb. 2 (links). ESR-Spektrum von **15Eb**

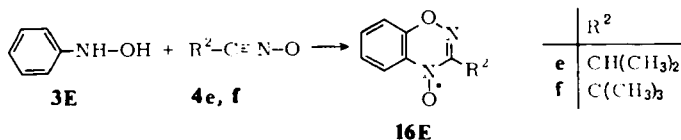
Abb. 3 (rechts). ESR-Spektrum von **16Ef** in Äther

Entsprechend der Kopplung des ungepaarten Elektrons mit zwei gleichwertigen Stickstoffatomen bestehen die ESR-Spektren mit Ausnahme von **15Gb** aus fünf Liniengruppen im ungefähren Intensitätsverhältnis 1 : 2 : 3 : 2 : 1. In **15Gb** wird durch die sterische Behinderung zwischen der *tert*-Butylgruppe in 4-Stellung und dem Sauerstoffatom in 3-Position die Symmetrie der Amidinyl-*N,N'*-dioxidgruppe entscheidend gestört, so daß die Spindichtevertelung zwischen den beiden N–O-Gruppierungen nicht mehr gleichmäßig ist.

Die Zuordnung der Protonenkopplungen wurde mit Hilfe der Substitution der 5-Position durch eine *tert*-Butylgruppe in **15Fb** getroffen. (Bei den früher veröffentlichten Werten¹⁵⁾ von **15Ea**, **15Eb** und **15Ed** sind $a_{4,7}^H$ und $a_{5,6}^H$ versehentlich vertauscht.)

Bildung von 16

Die Reaktion von *N*-Phenylhydroxylamin (**3E**) mit 2,2-Dimethylpropionitriloxid (**4f**) führt zunächst zum *N*²-Hydroxyamidinyl-*N*¹-oxid **2Ef** (ESR-Spektrum s. Abb. 1c). Nach etwa einer Stunde ist auch hier ein Sekundärradikal entstanden, das beim Schütteln mit Bleidioxid sofort gebildet wird (ESR-Spektrum s. Abb. 3). Mit 2-Methylpropionitriloxid (**4e**) erfolgt die Bildung eines analogen Sekundärradikals sehr viel schneller, hier kann auch ohne Zusatz von Bleidioxid nur noch das Sekundärradikal ESR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Wir schreiben diesen Sekundärradikalen aufgrund der ESR-Daten (Tab. 4) die Struktur **16** zu.



Tab. 3. Kopplungskonstanten der Benzimidazolyl-*N*¹,*N*³-dioxide **15** in Chloroform (in Gauß)

	R ²	R ⁵	a ^N	a ^H _{4,7}	a ^H _{5,6}	a ^H _k
15Ea	C ₆ H ₅	H	4.22 (2N)	0.95 (2H)	0.71 (2H)	0.44 (3H) 0.21 (2H)
15Eb	C ₆ H ₂ (OCH ₃) ₃ -2,4,6	H	4.3 (2N)	0.97 (2H)	0.78 (2H)	0.15 (2H)
15Ed	CH ₃	H	4.15 (2N)	1.0 (2H)	0.7 (2H)	2.75 (3H)
15Fb	C ₆ H ₂ (OCH ₃) ₃ -2,4,6	5-C(CH ₃) ₃	4.2 (2N)	1.0 (2H)	0.6 (1H)	a)
15Gb	C ₆ H ₂ (OCH ₃) ₃ -2,4,6	4,6-[C(CH ₃) ₃] ₂	4.5 u. 3.8 (je 1N)	1.0 (1H)	0.7 (1H)	a)

a) < Linienbreite.

Tab. 4. Kopplungskonstanten der Aminyloxide **16** (in Gauß)

	a ^N ₄	a ^N ₂	a ^H _{5,7}	a ^H _k
16Ee	7.9	4.05	1.58 (2H)	1.9 (1H)
16Ef	8.0	4.0	1.8 (2H)	—

Tab. 5. Kopplungskonstanten der Benzimidazolyl-*N*¹-oxide **20** in Benzol (in Gauß)

	R ²	R ⁵	a ^N ₁	a ^N ₃	a ^H _{4,6} ^{a)}	a ^H _{5,7}	a ^H _{fer-Buryl}
20Ea	C ₆ H ₅	H	4.75	1.65	0.3 (1H) 0.5 (1H)	2.2 (2H)	a)
20Ga	C ₆ H ₅	[(CH ₃) ₃ C] ₂ -5,7	5.15	1.5	0.3 (1H) 0.5 (1H)	—	a)
20Gb	2,4,6-(CH ₃ O) ₃ C ₆ H ₂	[(CH ₃) ₃ C] ₂ -5,7	5.05	1.6	0.3 (1H) 0.5 (1H)	—	a)
20Hb	2,4,6-(CH ₃ O) ₃ C ₆ H ₂	[(CH ₃) ₃ C] ₂ -4,7	5.0	1.65	0.45 (1H)	2.15 (1H)	0.15 (9H) ^{b)}
20Hf	(CH ₃) ₃ C	[(CH ₃) ₃ C] ₂ -4,7	5.3	1.6	0.45 (1H)	2.1 (1H)	0.15 (9H) ^{b)}

a) < Linienbreite.

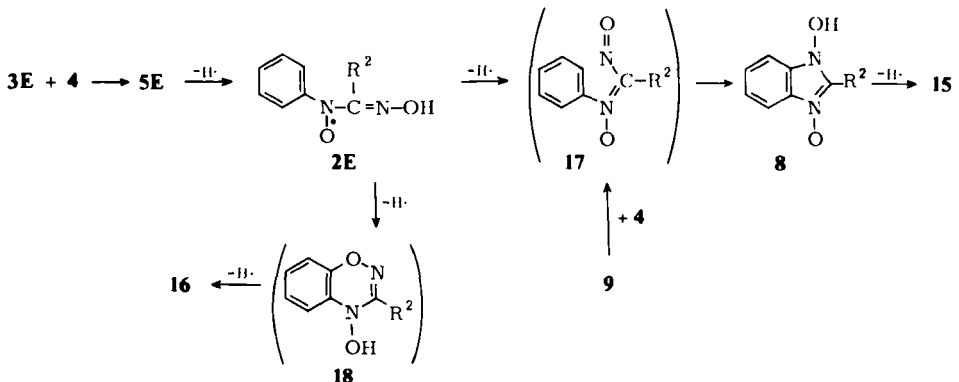
b) Zuordnung unklar.

Die stark unterschiedlichen Kopplungen von etwa 8 und 4 Gauß für die beiden Stickstoffatome schließen das Vorliegen von Benzimidazol-*o*-dioxiden **15** aus. Auch Benzimidazolyl-oxide **20** zeigen deutlich andere Werte für die Stickstoffkopplungskonstanten (s. u.). Die Größenordnung der Konstanten weist vielmehr klar auf die $-O-N=C-N-$ Gruppierung hin (vgl. Tab. 1 und 2).

Aus dem Vorliegen von nur zwei koppelnden Protonen in **16Ef** läßt sich auf einen Ringschluß in der *o*-Position des Phenylkerns schließen. Die Kopplung der beiden Protonen in 6- und 8-Stellung ist offenbar kleiner als die Linienbreite (0.35 G). Ein Verhältnis von 5:1 und größer für $a_{5,7}^H/a_{6,8}^H$ ist jedoch für benzokondensierte Aminyloxide nicht außergewöhnlich (z. B. Phenoxazinyl-*N*-oxid: $a_{5,7}^H = 2.51$ bzw. 2.3 G, $a_{6,8}^H = 0.47$ G¹⁶), vgl. auch **20**, Tab. 5).

Zum Mechanismus des oxidativen Ringschlusses

Obwohl die Bildung der 1-Hydroxybenzimidazol-3-oxide **8** aus Nitriloxiden **4** und Nitrosoaromaten **9** bekannt ist, spricht der Nachweis der Primärradikale **2E-G** und ihr sofortiges Verschwinden zugunsten der Radikale **15** bei Zusatz von Bleidioxid dafür, daß bei der Reaktion von Arylhydroxylaminen **3E-G** mit Nitriloxiden **4** die Addition der Hydroxylamine zum nicht faßbaren Addukt **5**, Oxidation von **5** zu **2**, oxidativer Ringschluß von **2** zu **8** und dessen weitere Oxidation zu **15** der bevorzugte Reaktionsweg ist.



Damit wäre das *N*-(α -Nitrosoalkylden)anilin-*N*-oxid **17** als weitere Zwischenstufe zu diskutieren. Bei der Umsetzung von Nitrosobenzol mit Nitriloxiden konnte **17** unter sehr schonenden Reaktionsbedingungen sogar isoliert werden, seine spontane Cyclisierung zu **15** in Lösung bei Raumtemperatur ist eindeutig gezeigt worden⁶⁾.

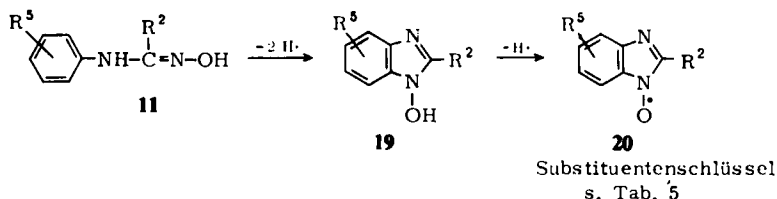
Das Radikal **16** entsteht wahrscheinlich aus der nicht isolierbaren Verbindung **18**. In welcher Weise es jedoch hier zum Ringschluß kommt, ist offen. Auf jeden Fall ist für die Richtung des Ringschlusses die Größe des Restes R^2 entscheidend. Mit $R^2 =$ Methyl oder Aryl kommt es zur Fünfringbildung über das Stickstoffatom, mit den sterisch anspruchsvolleren Resten $R^2 =$ *tert*-Butyl oder Isopropyl erfolgt dagegen der Angriff an der *o*-Position über den Sauerstoff. Wie auch aus den Kopplungskonstanten von **2** her-

¹⁶⁾ K. Scheffler und H. B. Stegmann, Tetrahedron Lett. 1968, 3619.

vorgeht (Kap. B), können sich Arylreste R^2 senkrecht zur π -Ebene einstellen und entsprechen in ihrem Raumbedarf etwa einer Methylgruppe. Sie sollten daher auch in 17 oder einer ähnlichen Zwischenstufe eine angenähert planare Anordnung der $N=C-N$ -Gruppierung ermöglichen, die die Voraussetzung ist für eine zum Ringschluß notwendige ausreichende Annäherung zwischen dem Stickstoffatom und der o -Position des Phenylkerns. Die sperrigen *tert*-Butyl- oder Isopropylgruppen verdrillen dagegen infolge der stärkeren sterischen Wechselwirkung mit dem Aminyloxid-Sauerstoff die Amidinylgruppierung beträchtlich und erschweren auf diese Weise eine ausreichende Annäherung zwischen Stickstoffatom und o -Position, so daß der Ringschluß über das Sauerstoffatom zum energieärmeren Reaktionsweg wird. Diese Anschauung wird durch die Tatsache gestützt, daß bei der Oxidation der Amidoxime, bei der diese Wechselwirkung mit einem weiteren Sauerstoffatom in einer 17 entsprechenden Zwischenstufe entfällt, auch mit den Substituenten $R^2 = \textit{tert}$ -Butyl der Benzimidazol-Ring gebildet wird (s. u.).

E. Benzimidazolyl- N^1 -oxide 20

Im Gegensatz zur Umsetzung mit Hydroxylaminen traten bei der Reaktion von Aminen mit Nitroxiden keine Radikale in der Reaktionslösung auf, d. h. die Amidoxime 11 werden von Nitroxiden nicht mehr oxidiert. Dagegen entstehen bei der Oxidation von 11 in benzolischer Lösung mit Bleidioxid die Benzimidazolyl- N^1 -oxide 20. Bei dieser Oxidation dürften primär die entsprechenden Iminyloxid-Radikale entstehen, die dann unter weiterer Dehydrierung einen Ringschluß zu den 1-Hydroxybenzimidazolen 19 erleiden. Diese werden dann sofort weiter zu den Radikalen 20 oxidiert. Da Iminyloxide im allgemeinen sehr unbeständig sind, überrascht es nicht, daß die hier als Zwischenstufe angenommenen Radikale ESR-spektroskopisch nicht nachweisbar sind. Die Struktur von 20 wurde noch durch Oxidation von auf unabhängigem Wege dargestelltem 19Ea zu 20Ea abgesichert¹⁵⁾. Das auf diese Weise erhaltene ESR-Spektrum ist völlig identisch mit dem bei der Oxidation von 11Ea erhaltenen.

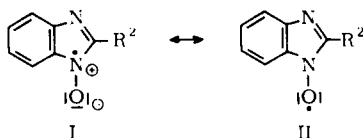


Die verschiedenen Radikale 20 haben in Lösung eine sehr unterschiedliche Stabilität. Während 20Ea eine Halbwertszeit von weniger als 30 Minuten aufweist, zeigen Lösungen von 20Hb und Hf nach sechs Wochen eine kaum verminderte Intensität des ESR-Signals. Trotzdem zersetzen sich die Radikale beim Einengen der Lösung, so daß eine Isolierung in Substanz nicht möglich war.

Auffallend sind die relativ niedrigen Kopplungskonstanten für beide Stickstoffatome. Während a_1^N nur um knapp ein Gauß größer geworden ist als in den symmetrischen Benzimidazolyl- N^1, N^3 -dioxiden 15, ist a_3^N auf etwa 1.6 G zurückgegangen. Verglichen mit den Werten von 16 ($a_{\text{NO}}^N \approx 8 \text{ G}$, $a_{\text{N}}^N \approx 4 \text{ G}$) erscheint der Unterschied besonders kraß. Dieser Verlust an Spindichte an beiden Stickstoffatomen kann sicher nur zum Teil

auf eine erhöhte Delokalisierung in den ankondensierten Ring zurückgeführt werden, denn die Werte für $a_{5,7}^H$ sind im Vergleich zu **16** auch nicht übermäßig angewachsen.

Es liegt der Gedanke nahe, daß die Abnahme der Spindichte an den Stickstoffatomen auf eine – nicht wahrnehmbare – Erhöhung der Spindichte am Sauerstoffatom der Aminyloxidgruppe zurückzuführen ist, entsprechend einer Verschiebung der Spindichteverteilung zur Grenzformel II hin.



Nach dem Formalismus der Valence-bond-Methode könnte als Ursache dieser Umverteilung der Spindichte die energetische Begünstigung von II durch die „Aromatizität“ des Benzimidazol-Systems angesehen werden¹⁷⁾. Eine analoge Deutung könnte auch für die Erklärung der relativ niedrigen a^N -Werte in Pyrrolyl-oxiden herangezogen werden¹⁸⁾.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir sehr für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Zur Aufnahme der ESR-Spektren dienten die Spektrometer E 9 und E 15 der Firma Varian.

A. *N*¹-*tert*-Butyl-*N*¹,*N*²-dihydroxybenzamidin (**5Da**): 1.55 g (10 mmol) Benzohydroximoylchlorid („Benzhydroxamsäurechlorid“)¹⁹⁾ wurden in 15 ml Wasser suspendiert, unter Kühlung mit 10 ml 14proz. Natronlauge versetzt und 30 min bei ca. 0°C gerührt. Anschließend wurde mit 70 ml kaltem Äther extrahiert. Zu dem gekühlten Ätherauszug wurden 0.89 g (10 mmol) *N*-*tert*-Butylhydroxylamin (**3D**) gegeben und 2–3 h bei 0°C, weitere 3 h bei Raumtemp. stehengelassen. Nach Einengen der Lösungen wurde der Feststoff mit wenig Petroläther gewaschen. **5Da** zersetzt sich beim Versuch der Umkristallisation. Schmp. 112°C, Ausb. 1.4 g (68%). – IR (CCl₄, ca. 10⁻⁴ M): 3590 scharf (OH, frei), 3400 cm⁻¹ breit (OH, geb.).

C₁₁H₁₆N₂O (208.3) Ber. C 63.44 H 7.74 N 13.45 Gef. C 63.51 H 7.77 N 13.56

*N*¹,*N*²-Dihydroxybenzamidin (**5Aa**): Wie vorstehend aus Hydroxylamin und Benzohydroximoylchlorid¹⁹⁾. Schmp. 112–113°C (Lit.⁴⁾ 115°C). Ausb. 1.0 g (66%).

B. *N*¹-*tert*-Butyl-*N*¹,*N*²-dihydroxy-2,2-dimethylpropionamidin (**5Df**): Zu 50 ml einer ätherischen Lösung von ca. 10 mmol 2,2-Dimethylpropionhydroximoylchlorid („Trimethylacethydroxamsäurechlorid“)²⁰⁾ wurden bei 0°C 0.89 g (10 mmol) *N*-*tert*-Butylhydroxylamin (**3D**) gegeben. 5 h wurde unter gelegentlichem Schütteln bei 0°C, dann 1 d bei Raumtemp. stehengelassen. Der farblose Niederschlag des Hydrochlorids wurde mit kaltem Äther gewaschen. Schmp. 150–151°C, Ausb. 1.2 g (53%). – IR (KBr): 3400–3200 cm⁻¹ (breit, OH).

[C₉H₂₁N₂O₂]Cl (224.8) Ber. C 48.21 H 12.50 N 9.43 Gef. C 48.90 H 12.57 N 9.72

¹⁷⁾ W. Weiss, Dissertation, Univ. Marburg 1973.

¹⁸⁾ G. Cauquis, P.-J. Grossi, A. Rassat und D. Serve, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 1863.

¹⁹⁾ A. Werner und H. Buss, *Ber. Deut. Chem. Ges.* **27**, 2196 (1894).

²⁰⁾ G. Zinner und H. Günther, *Chem. Ber.* **98**, 1353 (1965).

C. *N*¹-*tert*-Butyl-*N*¹,*N*²-dihydroxy-2,4,6-trimethoxybenzamidin (**5Db**): 1.61 g (10 mmol) 2,4,6-Trimethoxybenzonnitriloxid (**4b**)²¹⁾ und 0.89 g (10 mmol) **3D** wurden in CHCl₃ gelöst und mehrere Tage bei Raumtemp. stehengelassen. Die Umsetzung verlief nur sehr unvollständig. Nach Einengen der Lösung konnte das zersetzliche **5Db** nicht von den Ausgangsprodukten getrennt werden. Die Bildung von **5Db** wurde durch den ESR-spektroskopischen Nachweis seines Oxidationsproduktes **2Db** nach Oxidation mit PbO₂ in CHCl₃ bewiesen.

*N*²-Hydroxyamidinyl-*N*¹-oxid **2**: Benzonnitriloxid (**4a**) wurde, wie unter A beschrieben, mit *N*-Methylhydroxylamin (**3B**) in Äther umgesetzt. Nach Verdünnen der Lösung wurde das ESR-Spektrum von **2Ba** aufgenommen.

2,2-Dimethylpropiono-, Isobutyro- und Acetohydroximoylchlorid wurden, wie unter B beschrieben, mit verschiedenen Hydroxylaminen umgesetzt. Nach Verdünnen der Lösungen wurden die Radikale **2f, e, d** (siehe Tab. 1) ESR-spektroskopisch nachgewiesen.

2,4,6-Trimethoxybenzonnitriloxid (**4b**) und 2,4,6-Trimethylbenzonnitriloxid (**4c**)²¹⁾ wurden in CHCl₃ mit äquimolaren Mengen verschiedener Hydroxylamine umgesetzt. Die Radikale **2b** und **c** (siehe Tab. 1) wurden ESR-spektroskopisch nach Verdünnen der Lösungen vermessen.

Die isolierten Produkte **5Aa, Da** und **Df** wurden in CHCl₃, Äther oder Benzol mit Bleidioxid zu den entsprechenden Radikalen oxidiert.

D. 5,5-Dimethyl-3-(2,4,6-trimethoxyphenyl)- Δ^3 -1,2,4-oxadiazolin-4-oxid (**6Cb**)

a) 2.1 g (10 mmol) 2,4,6-Trimethoxybenzonnitriloxid (**4b**) wurden in 70 ml CHCl₃ mit 0.85 g (10 mmol) *N*-Isopropylhydroxylamin (**3C**) 3 Tage bei Raumtemp. stehengelassen. Danach wurde das Dihydrochlorid von **6Cb** mit HCl ausgefällt. Der farblose Niederschlag wurde mehrmals mit CHCl₃ gewaschen. Schmp. 147 °C, Ausb. 1.5 g (43 %).

b) 2.1 g (10 mmol) **4b** wurden mit 0.85 g (10 mmol) Acetonoxim in 70 ml CHCl₃ 1 h erhitzt. Anschließend wurde HCl eingeleitet, dabei schied sich **6Cb** als Dihydrochlorid ab. Schmp. 147 °C, Ausb. 0.350 g (10 %).

IR (KBr): 3300 cm⁻¹ scharfe, starke Bande (NH). — ¹H-NMR (DMSO): δ = 8.2 ppm (s, 3H, acid), 6.2 (s, 2H, Phenyl), 3.8 (s, 9H, CH₃O), 1.15 (s, CH₃), 1.0 (s, CH₃).

[C₁₃H₂₀N₂O₅]Cl (355.2) Ber. C 43.98 H 5.67 N 7.48 Gef. C 43.90 H 5.53 N 7.27

5,5-Dimethyl- Δ^2 -1,2,4-oxadiazolinyl-4-oxide **12C**: Wie unter D wurden weitere Nitriloxide **4** in CHCl₃ oder Äther mit *N*-Isopropylhydroxylamin (**3C**) umgesetzt. Nach einigen h konnten die Radikale **12C** ESR-spektroskopisch nachgewiesen werden (siehe Tab. 2). — Oxidation von **6Cb** ergab **12Cb**.

E. 3-Phenyl-5,5-phthaloyl- Δ^3 -1,2,4-oxadiazolin-4-oxid (**6Ia**): In einer ätherischen Lösung von Benzonnitriloxid (**4a**) wurden bei 0 °C 0.88 g (5 mmol) Ninhydrin-2-oxim (**7I**) gegeben. 5 h wurde bei 0 °C gerührt, 3 h bei Raumtemp. Nach Abfiltrieren wurde aus dem Filtrat durch Einengen gelbes **6Ia** gewonnen. Schmp. 147 °C (Zers.), Ausb. 0.98 g (67 %). — IR (KBr): 3340 cm⁻¹ (scharf, NH).

C₁₆H₁₀N₂O₄ (294.3) Ber. C 65.30 H 3.43 N 9.52 Gef. C 65.38 H 3.54 N 9.53

Oxidation von **6Ia** in Äther mit PbO₂ ergab **12Ia**. Umsetzung weiterer Oxime **7** mit Nitriloxiden **4** wie unter E führte zu den Δ^2 -1,2,4-Oxadiazolinyl-4-oxiden **12** (siehe Tab. 2).

F. 1-Hydroxy-2-(2,4,6-trimethoxyphenyl)benzimidazol-3-oxid (**8Eb**): 2.1 g (10 mmol) 2,4,6-Trimethoxybenzonnitriloxid (**4b**) wurden in 70 ml CHCl₃ bei Raumtemp. mit 1.1 g (10 mmol) *N*-Phenylhydroxylamin (**3E**) 5 d stehengelassen. Aus der braunefärbten Lösung wurde das Hydrochlorid ausgefällt. Schmp. 181 °C (Lit.¹⁵⁾ 181 °C), Ausb. 1.7 g (48 %). Identitätsvergleich: IR-Spektrum.

²¹⁾ C. Grundmann und J. M. Dean, J. Org. Chem. **30**, 2809 (1965).

5-tert-Butyl-1-hydroxy-2-(2,4,6-trimethoxyphenyl)benzimidazol-3-oxid (8Fb): Wie vorstehend; das Produkt fiel aus der Lösung aus. Schmp. 189°C, Ausb. 47%. — ¹H-NMR (CD₃OD): δ = 7.5 ppm (mc, 3 arom. H), 6.3 (s, 2 arom. H), 3.9 (s, 3 H, CH₃O), 3.75 (s, 6 H, CH₃O), 1.4 (s, 9 H, C(CH₃)₃). Das Signal der OH-Gruppe wird vom Signal des Lösungsmittels überdeckt, das durch geringe Anteile von nicht deuteriertem Methanol verursacht wird.

C₂₀H₂₄N₂O₅ (372.4) Ber. C 64.50 H 6.50 N 7.52 Gef. C 64.36 H 6.60 N 7.51

Benzimidazolyl-1,3-dioxide 15: Diese Radikale (siehe Tab. 3) entstanden nach ca. 5 h bei der Umsetzung der Nitriloxide **4** mit den Arylhydroxylaminen **3E–G** in Lösung bei 0°C, bei Zusatz von PbO₂ sind sie sofort nachweisbar.

15Fb entsteht außerdem aus **3H** und **4b** in CHCl₃ mit PbO₂. Durch Oxidation von **8Eb** bzw. **Fb** wurden **15Eb** bzw. **Fb** erhalten.

1,2,4-Benzoxadiazolyl-4-oxide 16: Entstanden bei der Reaktion von **4f** und **e** mit **3E** in Äther nach ca. 1 h, in Gegenwart von PbO₂ sofort.

N-Substituierte Amidoxime 11: Äquimolare Mengen Nitriloxid **4** und Amin **10** wurden in Äther zusammengegeben und etwa 5 d bei Raumtemp. stehengelassen. Nach Einengen der Lösung wurden die Verbindungen **11** erhalten (Tab. 6).

Tab. 6. Dargestellte Amidoxime 11

	Schmp. (% Ausb.)	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse		
			C	H	N
<i>N</i> -Isopropyl-2,4,6-trimethylbenzamidoxim (11Ce)	145°C (96)	C ₁₃ H ₂₀ N ₂ O (220.3)	Ber. 70.87 Gef. 70.82	9.15 8.94	12.72 12.33
<i>N</i> -tert-Butyl-2,4,6-trimethylbenzamidoxim (11De)	150°C (94)	C ₁₄ H ₂₂ N ₂ O (234.3)	Ber. 71.75 Gef. 70.80	9.46 9.09	11.96 11.36
<i>N</i> -Phenylbenzamidoxim (11Ea)	141°C ^{a)} (82)				
<i>N</i> -(3,5-Di- <i>tert</i> -butylphenyl)benzamidoxim (11Ga)	177°C (92)	C ₂₁ H ₂₈ N ₂ O (324.5)	Ber. 77.73 Gef. 77.47	8.70 8.81	8.63 8.49
<i>N</i> -(2,5-Di- <i>tert</i> -butylphenyl)-2,4,6-trimethoxybenzamidoximhydrochlorid (11Hb)	150°C (87)	[C ₂₄ H ₃₅ N ₂ O ₄]Cl (451.0)	Ber. 63.91 Gef. 64.41	7.82 7.99	6.20 5.97

^{a)} Lit. Schmp. 143°C: C. Grundmann und H.-D. Frommelt, J. Org. Chem. 31, 157 (1966).

Benzimidazolyl-1-oxide 20: **20Ea**, **Ga** und **Hb** wurden durch Oxidation von **11Ea**, **Ga** und **Hb** in Benzol mit PbO₂ erhalten. **20Gb** und **Hf** entstanden beim Behandeln einer Lösung von **4b** und **10G** bzw. **4f** und **10H** in Benzol mit PbO₂.

N-(2,5-Di-*tert*-butylphenyl)hydroxylamin (**3H**) wurde analog zu *N*-(4-*tert*-Butylphenyl)hydroxylamin dargestellt²²⁾. Schmp. 63–64°C, Ausb. 73%.

C₁₄H₂₃NO (221.3) Ber. C 75.97 H 10.47 N 6.33 Gef. C 75.16 H 10.41 N 6.19

²²⁾ H. G. Aurich, Chem. Ber. 101, 1761 (1968).