

Arylamin-Radikalkationen, eingeschränkte Rotation um die N–Aryl-Bindung

Franz Alfred Neugebauer*, Hans Fischer und Helmuth Weger

Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Abt. Organische Chemie,
Jahnstr. 29, D-6900 Heidelberg

Eingegangen am 5. November 1976

Die Arylamin-Radikalkationen 2^+ , $5b^+$, $7a, b^+$, $10a, b^+$, $15a, b^+$ und 16^+ wurden in Trifluoressigsäure durch Oxidation der entsprechenden Arylamine mit Bleitetraacetat erzeugt und ESR-spektroskopisch untersucht. Das ESR-Spektrum von $7b^+$ zeigt eine eingeschränkte Rotation um die N–Aryl-Bindung; ΔG^+ (340 K) > 11 kcal/mol.

Arylamine Radical Cations, Restricted Rotation About the N–Aryl Bond

The arylamine radical cations 2^+ , $5b^+$, $7a, b^+$, $10a, b^+$, $15a, b^+$, and 16^+ were generated in trifluoroacetic acid by oxidation of the parent arylamines with lead tetraacetate and studied by e.s.r. spectroscopy. The e.s.r. spectrum of $7b^+$ shows a restricted rotation about the N–aryl bond; ΔG^+ (340 K) > 11 kcal/mol.

Das 4-Methoxyanilin-Radikalkation und seine OR-Derivate zeigen ESR-spektroskopisch eine eingeschränkte Rotation um die O–Aryl-Bindung¹⁾. Bei Arylamin-Radikalkationen würde man eigentlich in erster Linie eine eingeschränkte Rotation um die N–Aryl-Bindung erwarten, da im isoelektronischen Benzyl-Radikalsystem eine eingeschränkte Rotation um die energetisch vergleichbare Methylen-Aryl-Bindung an zahlreichen Beispielen^{2,3,4)} ESR-spektroskopisch nachgewiesen und untersucht worden ist. Der direkte Nachweis einer gehinderten Rotation um die N–Aryl-Bindung in Arylamin-Radikalkationen erfordert eine asymmetrische Substitution der Aminiumgruppe oder des Arylrestes. Die ESR-Untersuchung wird erleichtert, wenn die Lebensdauer der Radikalkationen durch geeignete Substitution, zum Beispiel durch *tert*-Butylgruppen in *m*-Stellung (sterische Herabsetzung der Reaktivität)⁵⁾ oder durch Elektronen-

¹⁾ S. Bamberger, F. A. Neugebauer und J. Valenzuela, Chem. Ber. **109**, 2001 (1976).

²⁾ ^{2a)} A. Hudson und J. W. E. Lewis, Mol. Phys. **19**, 241 (1970). – ^{2b)} P. Neta und R. H. Schuler, J. Phys. Chem. **77**, 1369 (1973).

³⁾ R. Wilson, J. Chem. Soc. B **1968**, 84; P. Neta, M. Z. Hoffman und M. Simic, J. Phys. Chem. **76**, 847 (1972); H. Paul und H. Fischer, Helv. Chim. Acta **56**, 1575 (1973); S. Adam, H. Güsten, S. Steenken und D. Schulte-Frohlinde, Liebigs Ann. Chem. **1974**, 1831; S. Steenken, H.-P. Schuchmann und C. von Sonntag, J. Phys. Chem. **79**, 763 (1975); W. P. Neumann, B. Schroeder und M. Ziebarth, Liebigs Ann. Chem. **1975**, 2279; P. J. Krusic, U. Klabunde, C. P. Casey und T. F. Block, J. Am. Chem. Soc. **98**, 2015 (1976).

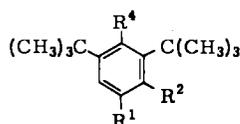
⁴⁾ A. H. Maki und D. H. Geske, J. Am. Chem. Soc. **83**, 1852 (1961); E. W. Stone und A. H. Maki, J. Chem. Phys. **38**, 1999 (1963); P. H. Rieger und G. K. Fraenkel, ebenda **37**, 2811 (1962); N. Steinberger und G. K. Fraenkel, J. Chem. Phys. **40**, 723 (1964); W. Kaminski und K. Möbius, J. Magn. Reson. **5**, 182 (1971).

⁵⁾ F. A. Neugebauer, S. Bamberger und W. R. Groh, Chem. Ber. **108**, 2406 (1975).

donator-Substituenten in *p*-Stellung (OCH_3)¹⁾, erhöht wird. Unter diesen Aspekten und in Analogie zu den Benzylradikal-Beispielen²⁾ haben wir eine Reihe spezifisch substituiertes Arylamine hergestellt.

Das *N*-Methylanilin **2** erhielten wir durch Methylierung des entsprechenden Acetanilids⁶⁾ und anschließende Entacetylierung. Zur Darstellung von **7a** wurde **3a**⁷⁾ nitriert (**4a**), die Nitrogruppe hydriert (**5a**), die Aminofunktion formyliert (**6a**) und abschließend die Formylgruppe mit Lithiumaluminiumhydrid zur Methylgruppe reduziert. Bei der Synthese der im Arylteil unsymmetrisch substituierten Arylamine **10a** und **15a** gingen wir von **5a** aus, das acetyliert (**8a**), nitriert (**9a**) und entacetyliert wurde (**10a**). Die Desaminierung von **10a** lieferte **11a**, dessen Nitrogruppe hydriert (**12a**) und über das Diazoniumsalz durch Fluor (**13a**) ersetzt wurde. Die Nitrierung von **13a** und Hydrierung von **14a** ergab das Arylamin **15a**. Aus ESR-spektroskopischen Gründen (Linienbreite, Unterdrückung der OCH_3 -Hyperfeinstruktur) stellten wir analog die entsprechenden OCD_3 -Derivate (Reihe **b**) her.

	R ¹	R ²
1	$\text{NCH}_3\text{COCH}_3$	H
2	NHCH_3	H
3 ⁷⁾	H	H
4	NO_2	H
5	NH_2	H
6	NHCHO	H
7	NHCH_3	H
8	NHCOCCH_3	H
9	NHCOCCH_3	NO_2
10	NH_2	NO_2
11	H	NO_2
12	H	NH_2
13	H	F
14	NO_2	F
15	NH_2	F



1, 2: $\text{R}^4 = \text{H}$

3a-15a: $\text{R}^4 = \text{OCH}_3$

3b-15b: $\text{R}^4 = \text{OCD}_3$

Die in der Tabelle zusammengestellten Radikalkationen wurden durch Oxidation der Arylamine mit Bleitetraacetat in Trifluoressigsäure erzeugt und mit Ausnahme von $\text{16}^{+\cdot}$ stationär ESR-spektroskopisch untersucht. Bei $\text{2}^{+\cdot}$ und $\text{7a}^{+\cdot}$ sind die $\text{H}^{2,6}$ -Kopplungen innerhalb der Linienbreite von 0.8 bzw. 0.5 G gleichwertig. Die Linienbreite im ESR-Spektrum von $\text{7a}^{+\cdot}$ läßt sich jedoch durch Deuterierung der Methoxygruppe beträchtlich herabsetzen. Das ESR-Spektrum von $\text{7b}^{+\cdot}$ (Abb.) zeigt eindeutig unterschiedliche $\text{H}^{2,6}$ -Kopplungen: 4.65 und 4.30 G, die bei $\text{2}^{+\cdot}$ und $\text{7a}^{+\cdot}$ offenbar wegen der größeren Linienbreite nicht aufgelöst sind. Die Nichtäquivalenz der beiden *o*-Wasserstoffe bei $\text{7b}^{+\cdot}$ bleibt bis 70°C (obere experimentelle Temperaturgrenze für Trifluoressigsäure) erhalten. Das bedeutet, die Rotation um die N-Aryl-Bindung in $\text{7b}^{+\cdot}$ erfordert ein ΔG^\ddagger (340 K) > 11 kcal/mol⁸⁾. Der Nachweis der eingeschränkten Rotation

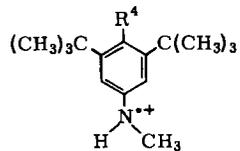
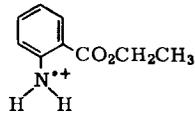
⁶⁾ J. Burgers, W. van Hartingsveldt, J. van Keulen, P. E. Verkade, H. Visser und B. M. Wepster, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **75**, 1327 (1956).

⁷⁾ N. Kornblum und R. Seltzer, J. Am. Chem. Soc. **83**, 3668 (1961).

⁸⁾ $T_c > 340 \text{ K}$, $k(T_c) = 6.22 \cdot 10^6 \Delta a^9$, $k(T_c) = 2.117 \cdot 10^6$.

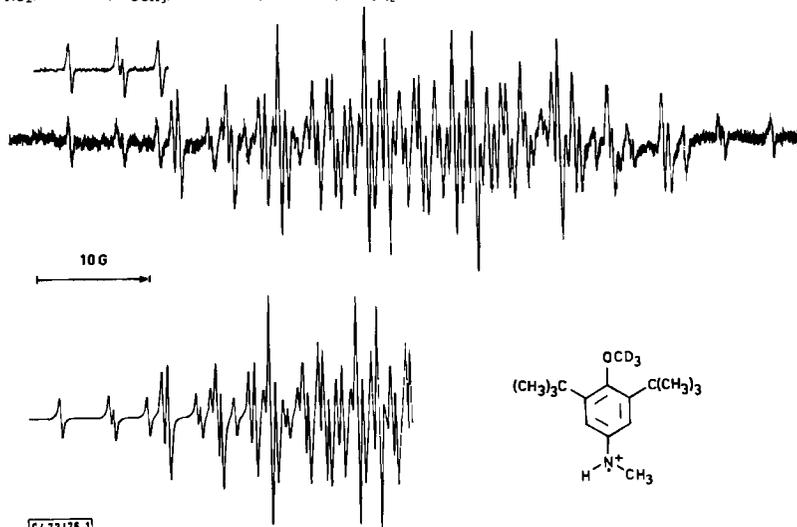
⁹⁾ G. A. Russell, G. R. Underwood und D. C. Lini, J. Am. Chem. Soc. **89**, 6636 (1967).

Tab.: ESR-Kopplungskonstanten (Gauß) und g -Faktoren der Arylamin-Radikalkationen in Trifluoressigsäure

				
	R ⁴		R ² R ⁴	16 ^{•+}
2 ^{•+}	H	5b ^{•+}	H OCD ₃	
7a ^{•+}	OCH ₃	10a ^{•+}	NO ₂ OCH ₃	
7b ^{•+}	OCD ₃	10b ^{•+}	NO ₂ OCD ₃	
		15a ^{•+}	F OCH ₃	
		15b ^{•+}	F OCD ₃	

	$a(N)$	$a(H_{NH})$	$a(H_{NCH_3})$	$a(H^{2,6})$	$a(H^4)$	g	Linienbreite
2 ^{•+}	8.70	10.30	11.15	5.4	9.4	2.0028	0.8
7a ^{•+}	7.7	9.1	9.6	≈ 4.55	—	2.0030	0.5
7b ^{•+}	7.72	9.03	9.55	4.65; 4.30	—	2.0030	0.22
5b ^{•+}	6.30	7.65	—	4.40	—	2.0029	0.4
10a ^{•+}	6.10	7.45	—	0.80 ^{a)} ; 4.00	0.80 ^{b)}	2.0030	0.35
10b ^{•+}	6.08	7.35	—	0.82 ^{a)} ; 4.00	—	2.0030	0.40
15a ^{•+}	6.15	7.50	—	10.90 ^{c)} ; 3.10	—	2.0031	0.90
15b ^{•+}	6.20	7.55	—	10.80 ^{c)} ; 3.15	—	2.0031	0.50
16 ^{•+} e)	7.40	9.45	—	0.24 ^{d)} ; 6.60	9.45	2.0028	0.14

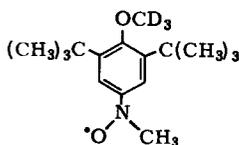
a) $a(N_{NO_2})$. — b) $a(H_{OCH_3})$. — c) $a(F)$. — d) $a(H_{-CH_2-})$. — e) $a(H^{3,5})$: 0.92; 1.97.



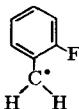
[472/76.]

Abb.: ESR-Spektrum von 7b^{•+} in Trifluoressigsäure bei 23°C; darunter simuliert (Linienbreite 0.22 G)

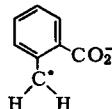
bei $7b^+$ regte an, das entsprechende Nitroxid **17** aus **7b** durch Photolyse mit *tert*-Butylperoxid in Benzol zu erzeugen¹⁰⁾. Das ESR-Spektrum von **17** ergab jedoch gleichgroße $H^{2,6}$ -Kopplungen.



17: $a(N) = 11,27$ G,
 $a(H_{NCH_3}) = 10,30$ G,
 $a(H^{2,6}) = 3,85$ G
 Linienbreite 0,15 G;
 $g = 2,0054$



18^{2a)}: $a(H_{CH_2}) =$
 16,58, 16,33 G



19^{2b)}: $a(H_{CH_2}) =$
 16,23, 16,07 G

Die gehinderte Rotation um die N–Aryl-Bindung kann ebenfalls sichtbar werden, wenn der Arylteil unsymmetrisch substituiert ist. Bei den bisher untersuchten Beispielen **10a**, **b**⁺, **15a**, **b**⁺ und **16**⁺ fanden wir jedoch die Kopplungen der beiden NH-Wasserstoffe immer innerhalb der Linienbreite äquivalent. Möglicherweise sind die Unterschiede der NH-Kopplungen so klein, daß sie experimentell nicht aufgelöst werden. Eine vergleichbare Situation besteht in der isoelektronischen Benzylreihe, von der bisher nur zwei Beispiele, **18** und **19**, mit unterschiedlichen Methylenprotonen-Kopplungen bekannt sind²⁾. Die dort gefundenen Unterschiede liegen im Bereich von ca. 1% der Kopplungskonstanten. Wenn man annimmt, daß bei Arylamin-Radikalkationen vergleichbare Verhältnisse vorliegen, könnte man bei **16**⁺ einen Unterschied in den NH-Kopplungen von ca. 0,1 G erwarten. Das ESR-Spektrum von **16**⁺, das von den untersuchten Beispielen die beste Auflösung aufweist, besitzt jedoch noch eine Linienbreite von ca. 0,14 G. Es kann deshalb auch in den Radikalkationen eine gehinderte Rotation um die N–Aryl-Bindung vorliegen, die sich jedoch vorläufig einem experimentellen Nachweis entzieht.

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

Experimenteller Teil

Die ESR-Spektren wurden mit dem Varian-Gerät V-4500 (AEG-Kernresonanz-Magnetfeldmesser) aufgenommen und die Kopplungskonstanten durch Magnetfeldmessung der wichtigsten Linien bestimmt. Die g -Faktoren ermittelten wir über $g = 714,47 \nu/H$ (ν = Klystronfrequenz [GHz], H = Magnetfeldstärke [G]).

Die Trifluoressigsäure wurde nach Zusatz von 1% Trifluoressigsäureanhydrid durch Destillation über eine Kolonne wasserfrei gemacht.

ESR-Proben: Bis auf **16**⁺ sind die hier untersuchten Arylamin-Radikalkationen in Trifluoressigsäure bei Raumtemp. über mehrere Stunden stabil und wurden durch vorsichtigen Zusatz von wenig verdünnter Lösung von Bleitetraacetat in Trifluoressigsäure zu ca. $1-5 \cdot 10^{-2}$ M Lösungen der Amine in Trifluoressigsäure erzeugt. Bei dem Durchflußversuch (**16**⁺) setzten

¹⁰⁾ F. A. Neugebauer, H. Fischer, S. Bamberger und H. O. Smith, Chem. Ber. 105, 2694 (1972).

wir eine $5 \cdot 10^{-2}$ M Lösung von Anthranilsäure-ethylester in Trifluoressigsäure und eine ca. $5 \cdot 10^{-3}$ M Lösung von Bleitetraacetat in Trifluoressigsäure ein. Alle Lösungen wie auch die Durchfluß-Apparatur wurden ca. 10 min mit N_2 durchspült.

N-Acetyl-3,5-di-tert-butyl-N-methylbenzolamin (1): 1.0 g 5-Acetamido-1,3-di-tert-butylbenzol⁶⁾, 5.0 g BaO, 0.5 g Ba(OH)₂ · 8H₂O und 2 ml Methyljodid in 50 ml Dimethylformamid (DMF) wurden 24 h gerührt. Die Reaktionsmischung wurde zwischen Wasser und Ether aufgetrennt, die Etherphase mehrmals mit Wasser gewaschen, über K₂CO₃ getrocknet und i. Vak. abgedampft. Der Rückstand lieferte aus Methanol 750 mg (71%) farblose Kristalle vom Schmp. 106°C.

C₁₇H₂₇NO (261.4) Ber. C 78.11 H 10.41 N 5.36 Gef. C 78.05 H 10.67 N 5.20

3,5-Di-tert-butyl-N-methylbenzolamin (2): Die Lösung von 600 mg 1 in 10 ml konz. Salzsäure und 10 ml Eisessig wurde 10 h unter Rückfluß erhitzt, anschließend mit 2 N NaOH neutralisiert und mit Chloroform extrahiert. Als Abdampfrückstand der Chloroformphase fiel ein Öl an, das nach Destillation im Kugelrohr (ca. 100°C/10⁻³ Torr) kristallisierte: 400 mg (79%) farblose Kristalle vom Schmp. 41°C.

C₁₅H₂₅N (219.4) Ber. C 82.13 H 11.49 N 6.38 Gef. C 82.23 H 11.74 N 6.39

*1,3-Di-tert-butyl-2-methoxybenzol (3a)*⁷⁾: Die Mischung von 90 g 2,6-Di-tert-butylphenol, 100 g BaO, 100 ml Methyljodid und 1 ml Wasser in 1.5 Liter DMF wurde 15 h gerührt und anschließend zwischen Wasser und Ether aufgetrennt. Die Etherphase wurde mit 2 N NaOH extrahiert, darauf 2mal mit Wasser gewaschen, über K₂CO₃ getrocknet und i. Vak. abgedampft. Die fraktionierte Destillation des zurückbleibenden Öls ergab 85 g (88%) 3a vom Sdp. 125–126°C/15 Torr.

C₁₅H₂₄O (220.3) Ber. C 81.76 H 10.98 Gef. C 81.86 H 11.09

1,3-Di-tert-butyl-2-methoxy-5-nitrobenzol (4a): Zur Mischung von 30 ml rauchender Salpetersäure ($d = 1.5$) in 75 ml Acetanhydrid gaben wir bei 0–5°C unter Rühren 45 g 3a. Der ausgefallene Kristallbrei wurde abgesaugt und lieferte aus Methanol/Wasser 30 g (55%) 4a vom Schmp. 79–80°C.

C₁₅H₂₃NO₃ (265.3) Ber. C 67.89 H 8.74 N 5.28 Gef. C 67.89 H 8.90 N 5.53

3,5-Di-tert-butyl-4-methoxybenzolamin (5a): 20 g 4a in 150 ml Ethanol wurden in Gegenwart von 5 g Raney-Nickel bis zur Beendigung der Wasserstoffaufnahme hydriert (3 Moläquiv. H₂). Die filtrierte Lösung wurde i. Vak. abgedampft. Der Rückstand ergab aus Methanol/Wasser 15 g (85%) farblose Kristalle vom Schmp. 48–49°C.

C₁₅H₂₅NO (235.4) Ber. C 76.54 H 10.71 N 5.95 Gef. C 76.41 H 10.84 N 5.82

3,5-Di-tert-butyl-4-([D₃]methoxy)benzolamin (5b): Darstellung analog zu 5a aus 3b über 4b; Schmp. 48–49°C. – MS: $m/e = 238$; Deuterierungsgrad 98–99% D₃- und 1–2% D₂-Amin.

3,5-Di-tert-butyl-N-formyl-4-methoxybenzolamin (6a): Die Mischung von 8.0 g 5a in 50 ml 98proz. Ameisensäure wurde 1 h unter Rückfluß erhitzt und anschließend zwischen Ether und Wasser aufgetrennt. Die Etherphase wurde 2 mal mit Wasser gewaschen, über K₂CO₃ getrocknet und i. Vak. abgedampft. Der Rückstand lieferte aus Methanol/Wasser 7.5 g (84%) farblose Kristalle vom Schmp. 128–129°C.

C₁₆H₂₅NO₂ (263.4) Ber. C 72.96 H 9.57 N 5.32 Gef. C 73.05 H 9.79 N 5.21

3,5-Di-tert-butyl-4-methoxy-N-methylbenzolamin (7a): Die Lösung von 7.0 g 6a in 100 ml wasserfreiem Ether wurde unter Rühren so zu einer Suspension von 5.0 g Lithiumaluminiumhydrid in 250 ml wasserfreiem Ether getropft, daß die Reaktionsmischung schwach siedete. Anschließend wurde 30 min unter Rückfluß gekocht, das überschüssige Lithiumaluminiumhydrid durch Zusatz von wenig Essigester zerstört und die Reaktionsmischung zwischen Ether und einer

20proz. wäbr. Kaliumnatriumtartrat-Lösung aufgetrennt. Die Etherphase wurde mit Wasser gewaschen und i. Vak. abgedampft. Der Rückstand ergab aus Methanol/Wasser 5.0 g (75%) farblose Nadeln vom Schmp. 45°C.

$C_{16}H_{27}NO$ (249.4) Ber. C 77.06 H 10.91 N 5.62 Gef. C 76.98 H 11.00 N 5.56

3,5-Di-tert-butyl-4-([D₃]methoxy)-N-methylbenzolamin (7b): Darstellung analog zu **7a** aus **5b** über **6b**; Schmp. 45–46°C. – MS: $m/e = 252$; Deuterierungsgrad 98–99% D₃- und 1–2% D₂-Amin.

N-Acetyl-3,5-di-tert-butyl-4-methoxybenzolamin (8a): Die Lösung von 10 g **5a** in 100 ml Acetanhydrid wurde aufgekocht, das überschüssige Acetanhydrid unter Rühren mit Wasser hydrolysiert und das Produkt abgesaugt. Aus Methanol/Wasser 9.0 g (76%) farblose Kristalle vom Schmp. 146–147°C.

$C_{17}H_{27}NO_2$ (277.4) Ber. C 73.60 H 9.81 N 5.05 Gef. C 73.88 H 9.92 N 4.84

N-Acetyl-3,5-di-tert-butyl-4-methoxy-2-nitrobenzolamin (9a): Die heiße Lösung von 6.0 g **8a** in 50 ml Acetanhydrid kühlten wir schnell auf 8°C ab. Zur erhaltenen Suspension wurden bei 8–15°C unter Rühren 1.5 ml rauchende Salpetersäure ($d = 1.5$) getropft. **8a** ging in Lösung und nach ca. 5 min fiel **9a** aus. Aus Ethanol 5.0 g (72%) gelbe Kristalle vom Schmp. 193–194°C.

$C_{17}H_{26}N_2O_4$ (322.4) Ber. C 63.33 H 8.13 N 8.69 Gef. C 63.25 H 7.80 N 8.84

3,5-Di-tert-butyl-4-methoxy-2-nitrobenzolamin (10a): Die Mischung von 5.0 g **9a** und 10 ml gesättigte methanolische KOH in 40 ml Ethanol wurde 5 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Zusatz von Wasser fiel **10a** aus; aus Methanol/Wasser 3.5 g (80%) orangefarbene Kristalle vom Schmp. 126–127°C.

$C_{15}H_{24}N_2O_3$ (280.4) Ber. C 64.26 H 8.63 N 9.99 Gef. C 64.43 H 8.80 N 10.13

3,5-Di-tert-butyl-4-([D₃]methoxy)-2-nitrobenzolamin (10b): Analog zu **10a** aus **5b** über **8b** und **9b** hergestellt; Schmp. 125–126°C. – MS: $m/e = 283$; Deuterierungsgrad 98–99% D₃- und 1–2% D₂-Amin.

1,3-Di-tert-butyl-2-methoxy-4-nitrobenzol (11a): 3.0 g **10a** in 25 ml Methanol + 5 ml konz. Salzsäure + 10 ml Wasser wurden bei 0°C mit 1.0 g Natriumnitrit in 10 ml Wasser diazotiert und die überschüssige salpetrige Säure durch Zusatz von Harnstoff zerstört. Nach Zusatz von 20 ml 50proz. Unterphosphoriger Säure erhitzen wir 10 min auf dem Dampfbad und trennten anschließend zwischen Benzin und Wasser auf. Der Abdampfrückstand der Benzinphase wurde mit Cyclohexan über Kieselgel (Merck) chromatographiert. Aus Methanol 1.6 g (56%) gelbliche Kristalle vom Schmp. 71–72°C.

$C_{15}H_{23}NO_3$ (265.3) Ber. C 67.89 H 8.74 N 5.28 Gef. C 67.85 H 8.94 N 5.23

2,4-Di-tert-butyl-3-methoxybenzolamin (12a): 16 g **11a** in 150 ml Ethanol wurden in Gegenwart von 5 g Raney-Nickel wie bei **5a** hydriert. Aus Methanol 10.5 g (74%) farblose Kristalle vom Schmp. 62–63°C.

$C_{15}H_{25}NO$ (235.4) Ber. C 76.54 H 10.71 N 5.95 Gef. C 76.77 H 10.79 N 6.11

1,3-Di-tert-butyl-4-fluor-2-methoxybenzol (13a): 9.5 g **12a** in 20 ml Ether + 30 ml 35proz. Borfluorwasserstoffsäure wurden bei 0–5°C unter Rühren mit 2.8 g Natriumnitrit in 10 ml Wasser diazotiert. Nach 1 h Stehenlassen bei Raumtemp. trennten wir die Mischung zwischen Benzin und Wasser auf. Die Benzinphase wurde mit Wasser gewaschen, i. Vak. abgedampft und der Rückstand mit Benzin über Kieselgel (Merck) chromatographiert. Die erste eluierte Kom-

ponente war **13a**. Der Abdampfrückstand wurde im Kugelrohr destilliert, Sdp. 86–88 °C/2 Torr. Aus Methanol 1.1 g (11%) farblose Kristalle vom Schmp. 36–37 °C.

$C_{15}H_{23}FO$ (238.4) Ber. C 75.59 H 9.73 Gef. C 75.71 H 9.98

3,5-Di-tert-butyl-2-fluor-4-methoxybenzolamin (15a): Die heiße Lösung von 1.0 g **13a** in 15 ml Acetanhydrid wurde rasch auf 0 °C abgekühlt. Zur Suspension tropften wir bei 0–10 °C unter Rühren 1 ml rauchende Salpetersäure ($d = 1.5$). Nach 20 min Stehenlassen bei 0 °C wurde das Acetanhydrid durch Zusatz von Eis hydrolysiert und die Mischung zwischen Benzin und Wasser aufgetrennt. Die Benzinphase wurde mit Wasser gewaschen, i. Vak. abgedampft und der Rückstand mit Cyclohexan/Benzol (9:1) über Kieselgel (Merck) chromatographiert. Aus Methanol 650 mg farblose Kristalle von **1,3-Di-tert-butyl-4-fluor-2-methoxy-5-nitrobenzol (14a)**, Schmp. 66–67 °C, die in 30 ml Ethanol in Gegenwart von 2 g Raney-Nickel hydriert wurden (3 Mol-äquivv. H_2). Der Abdampfrückstand der filtrierten Lösung ergab aus Methanol/Wasser 450 mg (42%) farblose Nadeln vom Schmp. 33 °C.

$C_{15}H_{24}FNO$ (253.4) Ber. C 71.11 H 9.55 N 5.53 Gef. C 71.36 H 9.62 N 5.41

3,5-Di-tert-butyl-2-fluor-4-([D₃]methoxy)benzolamin (15b): Analog zu **15a** aus **10b** über **11b**, **12b**, **13b** und **14b** hergestellt; Schmp. 32–33 °C. – MS: $m/e = 256$; Deuterierungsgrad 98–99% D₃- und 1–2% D₂-Amin.

$C_{15}H_{21}D_3FNO$ (256.4) Ber. C 70.27 H + D 10.61 N 5.46 Gef. C 70.42 H + D 9.94 N 5.43

[472/76]