

Aminyloxide (Nitroxide), XXX¹⁾

Vinylaminyloxide. Spindichteverteilung und Reaktionen

Hans Günter Aurich*, Klaus Hahn²⁾ und Karl Stork

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

Eingegangen am 28. November 1978

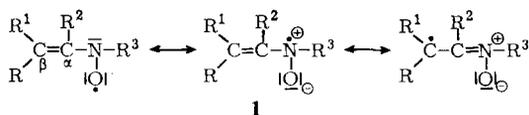
Die Vinylaminyloxide **1a–c** sowie [¹⁷O]-**1a** wurden ESR-spektroskopisch untersucht. Die Spindichteverteilung in **1a** stimmt gut mit theoretisch berechneten Werten überein. **1a** und **c** wandeln sich durch eine Spin-trap-Reaktion mit Ausgangsnitron **2** in Sekundärradikale **4** um. **2e** liefert bei der Oxidation nicht **1e**, sondern direkt **4e**. Reaktion von **1c** mit Nitron **6**, Nitriloxid **8**, Dien **10** und Nitrosoverbindungen **12** und **13** ergab Radikale **7**, **9**, **11**, **14** oder **15**. **1c** dimerisiert unter C–C-Verknüpfung zu **17**. Versuche zur Darstellung von Vinylaminyloxiden durch Oxidation von **19** führten zu Iminyloxiden **20A/B**, aus **21** wurde das Enaminyl-Radikal **22** gebildet.

Aminyl Oxides (Nitroxides), XXX¹⁾

Vinylaminyl Oxides. Spin Density Distribution and Reactions

Vinylaminyl oxides **1a–c** and [¹⁷O]-**1a** have been investigated ESR spectroscopically. The spin density distribution of **1a** agrees well with a theoretical spin density calculation. Oxidation of **2e** does not yield **1e** but **4e** directly. **1a** and **c** are transformed to secondary radicals **4** by a spin-trap reaction with the starting nitrons **2**. Such reactions of **1c** have been found also with nitrene **6**, nitrile oxide **8**, diene **10**, and nitroso compounds **12** and **13**, yielding the radicals **7**, **9**, **11**, **14**, or **15**, respectively. **1c** dimerises by C–C coupling to form **17**. Attempts to prepare vinylaminyl oxides by oxidation of **19** or **21** yielded the isomeric pair of iminyl oxides **20A/B** and the enaminyl radical **22**, respectively.

Für Aminyloxide mit erweitertem Delokalisierungsbereich wie Diaryl-, Arylalkyl- und Acylaminylloxide oder Amidinyloxide wurde von uns kürzlich eine Analyse der Spindichteverteilung unter Einbeziehung der Spindichte am Sauerstoff durchgeführt³⁾. Die Untersuchung von Vinylaminylloxiden **1** war wegen der möglichen Delokalisierung des ungepaarten Elektrons in die Vinylgruppe ebenfalls von Interesse.

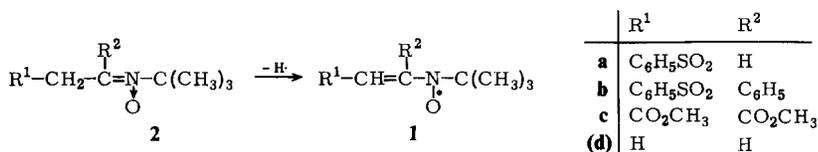


Tatsächlich bedingt aber eine merkliche Spindichte in der β -Position eine besondere Reaktivität dieser Radikale, was zu Schwierigkeiten bei Versuchen zu ihrer Darstellung führte⁴⁾. Berndt⁵⁾ gelang es, durch sterische Abschirmung der reaktiven β -Position (z. B. R und R¹ = *tert*-Butyl)

bei geringer Verdrillung um die C–N-Bindung ($R^2 = H$) beständige Vinylaminyloxide mit erheblicher Spindichte in der Vinylgruppe darzustellen^{4a}). Wir konnten schließlich durch Einführung eines Elektronenacceptorsubstituenten in der β -Stellung ausreichend beständige Vinylaminyloxide mit einem H-Atom in dieser Position erhalten, so daß damit quantitative Aussagen über die Spindichte in der Vinylgruppe möglich wurden⁶). Durch ^{17}O -Markierung eines dieser Radikale wurde eine vollständige Analyse der Spindichte in allen Positionen des Moleküls erreicht.

ESR-Spektren und Spindichteverteilung

Die Vinylaminyloxide **1** wurden durch Oxydation der entsprechenden Nitrone **2**⁷) mit Nickelperoxid in Chloroform (**1a, b**) oder Bleidioxid in Ether (**1c**) dargestellt. Aus ^{17}O -markiertem **2a** konnte [^{17}O]-**1a** erhalten werden. In den ESR-Spektren von **1a** und **c** finden sich Linien angedeutet, die auf das Vorliegen einer weiteren Radikalspezies hindeuten. Etwas veränderte Oxidationsbedingungen führen zum verstärkten Auftreten dieser Sekundärradikale auf Kosten von **1**,



Tab. 1. Kopplungskonstanten der Aminyloxide **1** (in Gauß)

	a^{N}	a_{β}^{H}	$a_{\text{sonst.}}^{\text{H}}$	g -Faktor	Solvens	$\tau_{1/2}$
a ^{a)}	8.2	7.3	1.65 ^{c)}	2.0057 \pm 0.0002	CHCl ₃	2 h
b	10.8	5.2	—	2.0057 \pm 0.0002	CHCl ₃	10 min
c ^{b)}	8.6	6.5	0.45 ^{d)}	2.0060 \pm 0.0002	C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	2 h

^{a)} $a^{17\text{O}} = 18.5 \pm 0.5$ G. — ^{b)} Für [β -D₁]-**1c**: a_{β}^{D} = 1.0 G. — ^{c)} α -H. — ^{d)} 3H, R¹ oder R².

Mit Hilfe der *McConnell*-Beziehung (1)⁸) und den vereinfachten Beziehungen (2) und (3)³) läßt sich für **1a** in erster Näherung eine Ermittlung der Spindichte ρ für O- und N-Atom sowie die beiden C-Atome der Vinylgruppen erreichen.

$$a^{\text{H}} = 27.0 \cdot \rho^{\text{C}} \quad (1)$$

$$a^{\text{N}} = 33.1 \cdot \rho^{\text{N}} \quad (2)$$

$$a^{\text{O}} = 35.3 \cdot \rho^{\text{O}} \quad (3)$$

Die ermittelten Werte sind in Tab. 2 zusammengefaßt. Die Summierung der Spindichte über alle Positionen ergibt $\rho = 0.983$. Das zeigt, daß keine merkliche Delokalisierung in die benachbarte Sulfonylgruppe stattfindet⁹).

Für **1a** wurden Spindichteberechnungen nach der Methode von *McLachlan* mit den allgemein anwendbaren Parametern¹⁰) durchgeführt. Dabei wurde für die β -Position $h_{\text{C}\beta} = 0.4$ gewählt, um den elektronegativen Einfluß der benachbarten Benzolsulfonylgruppe zu berücksichtigen. Die Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Werten ist gut.

Tab. 2. Spindichteverteilung in Vinylaminyloxiden

	R ¹	R ²	ρ^O	ρ^N	ρ_α^C	ρ_β^C
1a	C ₆ H ₅ SO ₂	H	exp. 0.524 ber. 0.514	0.248 0.246	-0.059 -0.036	0.270 0.276
1d	H	H	ber. 0.483	0.306	-0.103	0.314

$$\alpha_x = \alpha_c + h_x \beta_{CC}, \quad \beta_{xy} = k_{xy} \cdot \beta_{CC}$$

$$\lambda = 1.2 \quad h_O = 1.2; h_N = 1.5; h_{C_\alpha} = 0.0; h_{C_\beta} = 0.4 \quad (1a)$$

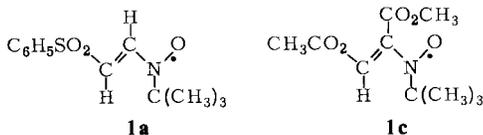
$$h_{C_\beta} = 0.0 \quad (1d);$$

$$k_{NO} = 1.6; k_{CN} = 1.1; k_{C=C} = 1.20.$$

Eine entsprechende Berechnung wurde für das bisher noch nicht dargestellte Aminyloxid **1d** (R¹ = R² = H) durchgeführt, wobei nur der Parameter für das β -C-Atom verändert wurde. Der Trend der Rechnung zeigt für **1d** eine mäßige Erhöhung der Spindichte am β -C-Atom und am N-Atom bei gleichzeitiger geringer Erniedrigung am O-Atom und einer relativ größeren numerischen Erhöhung der negativen Spindichte am α -C-Atom an.

Die für **1c** aus den Kopplungskonstanten ermittelten Spindichten ρ^N (0.260) und ρ_β^C (0.240) sind mit den Werten für **1a** vergleichbar. Über eine erweiterte Delokalisierung in die Estergruppe am β -C-Atom ist keine Aussage möglich. Die Werte für **1b** ($\rho^N = 0.327$, $\rho_\beta^C = 0.192$) deuten eine verringerte Delokalisierung in die Vinylgruppe infolge Verdrillung um die C-N-Bindung an.

Für **1a** und **c** muß eine ebene oder nahezu ebene Anordnung von Aminyloxid- und Vinylgruppen angenommen werden, so daß die beiden Radikale wohl in den folgenden Konformationen vorliegen.



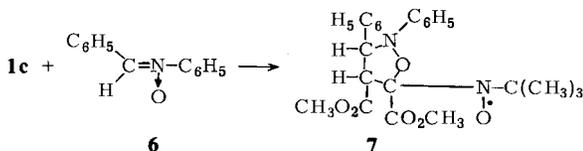
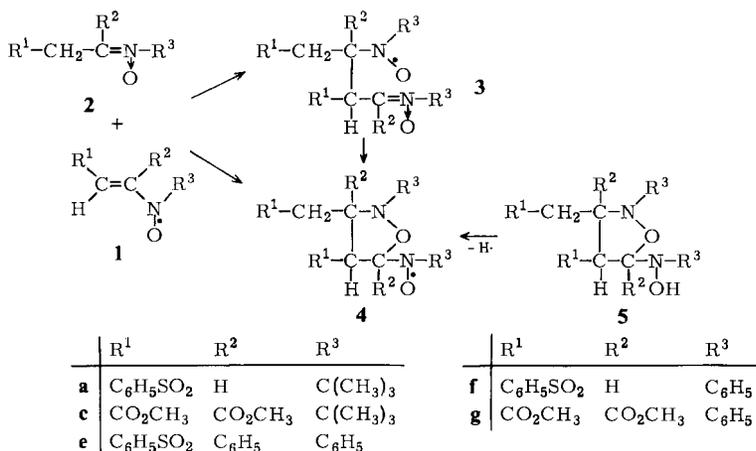
Reaktionen der Vinylaminyloxide

A) Reaktionen mit Nitronen

Bei der Oxidation von **2a** und **c** konnten neben den Radikalen **1a** und **c** noch Sekundärradikale beobachtet werden, deren Konzentrationen von den Bedingungen bei der Oxidation abhängig waren. Vor allem bei höherer Nitronkonzentration und langsamer Oxidation traten Sekundärradikale in erhöhtem Maße auf. Aber auch das Lösungsmittel spielte bei der Bildung der Sekundärradikale eine wichtige Rolle. So konnte **1a** tatsächlich nur in Chloroform als radikalische Hauptprodukt nachgewiesen werden, in Benzol oder Ether bildete sich dagegen hauptsächlich das entsprechende Sekundärradikal. Bei der Oxidation von **2b** wurde dagegen kein Sekundärradikal beobachtet, hier stellt man nur die sehr rasche Abnahme des Signals von **1b** fest.

Die Sekundärradikale bilden sich durch Reaktion von **1a** oder **c** mit noch nicht umgesetztem Nitron **2a** bzw. **c**. Durch eine Spin-trap-Reaktion¹¹⁾ mit der β -Position

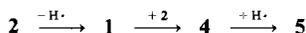
von **1** kann **3** entstehen, das durch eine intramolekulare Spin-trap-Reaktion in **4** übergehen kann. Grundsätzlich ist auch die direkte Bildung von **4** durch eine konzertierte 1,3-Dipolare Cycloaddition zwischen **1** und **2** möglich. Auf Grund der ESR-Spektren kann man nicht zwischen den beiden Strukturmöglichkeiten für die Sekundärradikale unterscheiden.



Wir haben daher **1c** mit *N*-Benzylidenanilinoxid (**6**) umgesetzt und dabei das Folgeradikal durch den ESR-spektroskopischen Nachweis der *tert*-Butylaminyloxid-Gruppierung als **7** identifizieren können. Aus diesem Grunde ordnen wir auch den Sekundärradikalen von **1a** und **c** die Konstitution **4** und nicht **3** zu.

Bei der Oxidation von **2e** konnte überhaupt nur das Sekundärradikal **4e** nachgewiesen werden. Offensichtlich wird durch einen *N*-Phenylsubstituenten die Reaktivität der Vinylaminyloxide noch weiter erhöht. Die Nitrone **2f** und **g** sind überhaupt nicht mehr isolierbar, beim Versuch ihrer Darstellung entstanden direkt Dimere der Konstitution **5f** bzw. **g**¹²⁾, deren Oxidation zu den Radikalen **4f** bzw. **g** führt.

Man nimmt u. a. an, daß die Dimerisierung von nicht faßbaren *N*-Phenylnitronen **2** zu **5** durch partielle Bildung der tautomeren *N*-Hydroxy-Enamin-Formen und anschließende 1,3-Dipolare Cycloaddition von Enamin- und Nitron-Form verursacht wird¹³⁾. Nachdem bei **2e** keine Dimerenbildung erfolgt, ein Ringschluß zu **4e** aber sofort nach Bildung von **1e** einsetzt, ist es unseres Erachtens nicht ausgeschlossen, daß die Bildung der Dimeren **5** über einen redox-katalysierten Prozeß ablaufen könnte:



Die in Tab. 3 zusammengefaßten Kopplungskonstanten weisen die Radikale **4** und **7** als Dialkyl- bzw. Alkylphenylaminyloxide aus. Der im Vergleich zu normalen Dialkylaminyloxiden etwas verringerte Wert für a^N bei **4a,c** und **7** ist typisch für Aminyloxide, die am α -C-Atom mit

Tab. 3. Kopplungskonstanten der Aminyloxide **4** und **7** (in Gauß)

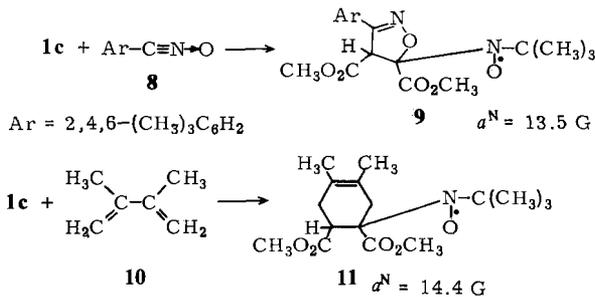
	a^N	$a_{R^3}^H$	a_{sonstige}^H
4a ^{a)}	12.7	—	3.5 (1 H, R ²)
4c ^{a)}	13.9	—	2.0 (1 H) ^{d)}
4e ^{b)}	11.45	1.8 (3 H, <i>o</i> , <i>p</i>); 0.8 (2 H, <i>m</i>)	
4f ^{c)}	10.05	2.5 (3 H, <i>o</i> , <i>p</i>); 0.8 (2 H, <i>m</i>)	
4g ^{c)}	11.5	2.45 (3 H, <i>o</i> , <i>p</i>); 0.9 (2 H, <i>m</i>)	
7 ^{a)}	13.8	—	—

a) In Ether. — b) In Chloroform. — c) In Benzol direkt durch Oxidation von **5**. — d) Wahrscheinlich in 4-Stellung des Isoxazolidinringes.

Sauerstoff substituiert sind¹⁴⁾. Lediglich die Protonenkopplung von 2.0 G in **4c** ist überraschend, sie wird wahrscheinlich durch das Proton in 4-Stellung des Isoxazolidinrings verursacht und ist möglicherweise auf einen besonderen konformativen Effekt zurückzuführen. Auch bei den phenylsubstituierten Aminyloxiden **4e**, **f** und **g** findet man die erwartete Verringerung von a^N ¹⁵⁾. **4f** und **g** sind direkt aus dem Dimeren **5** erhalten worden, so daß ihre Konstitution von daher gesichert ist. Für **4e**, das durch Oxidation des monomeren Nitrons entsteht, läßt sich die Konstitution eines Vinylaminyloxids **1e** auf Grund der großen Stickstoffkopplung ausschließen, selbst, wenn man eine Verdrillung um die C—N-Bindung und die damit verbundene Verringerung der Delokalisierung annehmen würde, wie ein Vergleich mit den stark verdrillten Phenylvinylaminyloxiden zeigt^{4a)}. Die Unterschiede in den Kopplungen von **4e** und **f** sind plausibel. So kann im sterisch weniger gehinderten **4f** der Phenylkern planar zur Aminyloxidgruppe stehen, wodurch eine maximale Delokalisierung des ungepaarten Elektrons in den Phenylkern möglich ist, während in **4e** die größere Raumbanspruchung ($R^2 = C_6H_5$ statt H) zu einer gewissen Verdrillung des Phenylkerns R^3 gegen die Aminyloxidgruppe führt, was sich in verringerten Kopplungskonstanten der Phenylprotonen und erhöhtem a^N ausdrückt.

B) Reaktion mit Nitriloxiden und mit Dienen

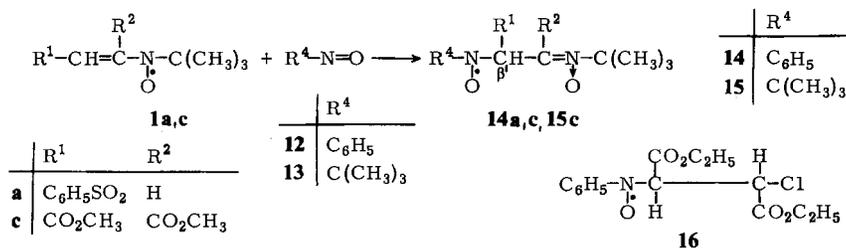
Die Fähigkeit der Vinylaminyloxide **1** zu Cycloadditionen wird auch durch die Reaktion von **1c** mit 2,4,6-Trimethylbenzonitriloxid (**8**) und mit 2,3-Dimethylbutadien (**10**) belegt. Beim Vermischen der Lösungen von **8** bzw. **10** und von **1c** in Ether traten nach kurzer Zeit die Signale der Radikale **9** bzw. **11** auf.



C) Reaktion mit Nitrosoverbindungen

Auch Nitrosoverbindungen, die ebenso wie Nitrone als Spin-traps fungieren, reagieren mit Vinylaminyloxiden⁴⁾. So entstehen aus **1c** bei Zugabe von Nitrosobenzol (**12**) oder

2-Methyl-2-nitrosopropan (**13**) innerhalb weniger Minuten die Aminyloxide **14c** bzw. **15c**, während **1a** sich mit **12** etwas langsamer umsetzt und mit **13** nicht mehr reagiert.



Tab. 4. Kopplungskonstanten der Aminyloxide **14**–**16** (in Gauß)

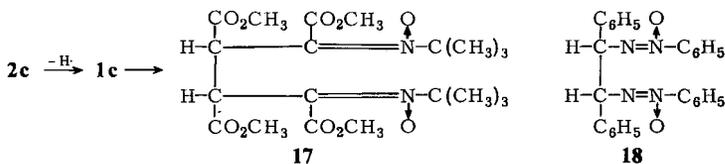
	a^N	a_{β}^H	$a_{R^4}^H$
14a ^{a)}	10.45	2.4	2.7 (3 H, <i>o, p</i>); 0.95 (2 H, <i>m</i>)
14c ^{b)}	10.55	5.18	2.6 (3 H, <i>o, p</i>); 0.9 (2 H, <i>m</i>)
15c ^{b)}	13.6	2.1 ^{c)}	–
16 ^{a)}	10.7	5.5	2.65 (3 H, <i>o, p</i>); 0.95 (2 H, <i>m</i>)

^{a)} In Benzol. – ^{b)} In Ether. – ^{c)} [β' -D₁]-**15c**: $a^D = 0.3$ G.

Das Radikal **16** wurde durch Oxidation des Additionsproduktes aus Chlormaleinsäure-diethylester und Phenylhydroxylamin erhalten. Seine Kopplungskonstanten ähneln denen von **14c**. Die relativ großen Unterschiede in der Kopplung von a_{β}^H bei **14a** und **c** sind wahrscheinlich auf konformative Effekte zurückzuführen.

D) Dimerisierung der Vinylaminyloxide

Oxidiert man eine Lösung des Nitrons **2c** in Chloroform mit Bleidioxid in der Weise, daß im Reaktionsgemisch die Nitronkonzentration ständig klein gehalten wird, so läßt sich nach mehreren Stunden das Dimere **17** des Radikals **1c** in 81proz. Ausbeute isolieren. Die Konstitution des Dimeren wird durch Elementaranalyse, Massenspektrum und ¹H-NMR-Spektrum abgesichert. Das NMR-Spektrum spricht eindeutig gegen eine ebenfalls denkbare C–O-Verknüpfung des Dimeren.



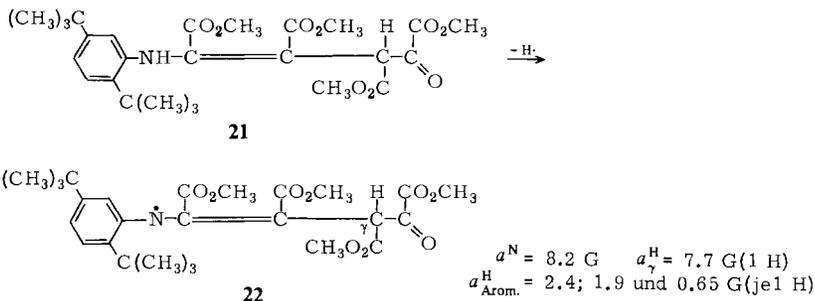
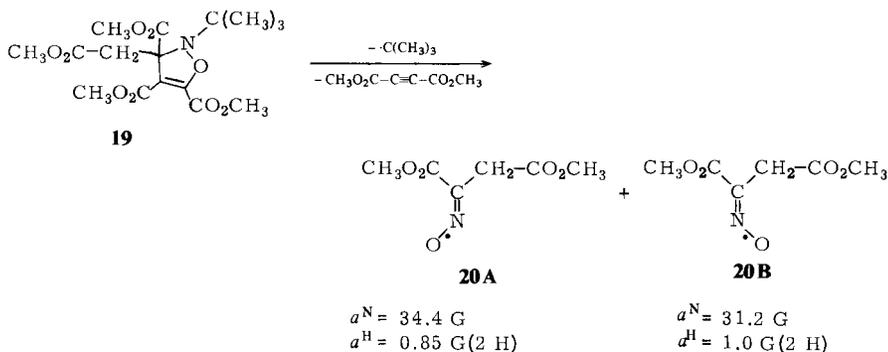
Im Gegensatz zum sogenannten Bergmann-Oxid **18**, das in Lösung bei erhöhter Temperatur völlig reversibel in die entsprechenden Hydraxyloxid-Radikale dissoziiert¹⁶⁾, gelang ein direkter Nachweis der Dissoziation von **17** zu **1c** nicht. Beim Erhitzen einer Lösung von **17** in Chloroform auf etwa 80 °C (im geschlossenen ESR-Rohr) ließ sich nur ein Radikal nachweisen, dessen ESR-Spektrum aus drei Linien bestand ($a^N = 13.65$ G).

Es kann sich dabei sowohl um ein Cycloadditionsprodukt aus teilweise gebildeten **1c** und **17** als auch um ein durch intramolekulare Cyclisierung von **17** und anschließende Oxidation des Produkts gebildetes Radikal handeln. Versuche zur Isolierung der Thermolyseprodukte waren ergebnislos.

Auch bei der Oxidation der Nitrone **2a** und **b** im präparativem Maßstab konnten Dimere der Radikale **1a** und **b** in 10 bis 15% Ausbeute isoliert werden. In Lösung zerfallen diese Dimeren außerordentlich rasch in eine Reihe von Produkten. Deshalb war die Aufnahme eines NMR-Spektrums des Dimeren von **1a** nicht möglich. Das bei tiefer Temperatur aufgenommene NMR-Spektrum des Dimeren von **1b** zeigt als charakteristisches Merkmal zwei verschiedene Signale für *tert*-Butylgruppen ($\delta = 1.31$ und 0.77). Damit läßt sich für dieses Dimere eine C—O-Verknüpfung wahrscheinlich machen. Für die Konstitutionsermittlung dieser beiden Radikaldimeren sind noch weitere Untersuchungen — auch der Zerfallsprodukte — notwendig.

Bildung anderer Radikale bei Versuchen zur Darstellung von Vinylaminyloxiden

Als wir die Verbindung **19**⁷⁾ oxidierten in der Hoffnung, unter Abspaltung von Acetylendicarbonsäure-diester zum Vinylaminyloxid **1c** zu gelangen, konnten wir ESR-spektroskopisch nur die beiden stereoisomeren Iminyloxide (Iminoxyle) **20A** und **20B** nachweisen, die durch ihre Stickstoffkopplungskonstanten von über 30 Gauß charakterisiert sind¹⁷⁾. Es ist anzunehmen, daß das relativ stabile **19** zunächst zum entsprechenden Radikalkation oxidiert wird, welches dann Isobutylen und nachfolgend Acetylendi-



carbonsäure-diester abspaltet. Die Reaktion ist auf **19** (Cycloaddukt von **2c**) beschränkt und wurde nicht bei den entsprechenden Cycloaddukten von **2a** und **b** mit Acetylendi-carbonsäure-diester beobachtet.

Bei Versuchen, durch Oxidation von **21** mit verschiedenen Oxidationsmitteln das entsprechende *N*-Arylvinylaminyloxid zu erhalten, entstand stattdessen das Vinylaminyloxid-Radikal **22**, das am einfachsten mit Bleidioxid zugänglich ist. Obwohl mit seinen Kopplungskonstanten auch die Konstitution eines Aminyloxids vereinbar wäre, weist es der *g*-Faktor von 2.0033 als Aminyl-Radikal aus¹⁸⁾.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

1,4-Bis(tert-butylimino)-1,2,3,4-butanetracarbonsäure-tetramethylester-N,N'-dioxid (17): Zu einer Aufschlammung von 10 g Bleidioxid in 40 ml Chloroform wurde unter heftigem Rühren bei Raumtemp. langsam eine frisch dargestellte Lösung von 10 mmol des Nitrons **2c**⁷⁾ (aus *tert*-Butylhydroxylamin und Acetyldi-carbonsäure-dimethylester) in 40 ml Chloroform getropft. Nach weiteren 3 h wurde abfiltriert, das Lösungsmittel abdestilliert und der ölige Rückstand mehrfach aus wenig Benzol/Petrolether (1 : 1) umkristallisiert. Ausb. 1.9 g (81%), Schmp. 94 bis 95°C (Zers.).

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.86 (s, 2H), 3.90 (s, 6H), 3.73 (s, 6H), 1.53 (s, 18H). – IR (KBr): 1760 und 1710 (νC=O), 1510 cm⁻¹ (νC=N). – MS: *m/e* = 348 (M⁺ – 2 · C₄H₈), 230 (M⁺/2).

C₂₀H₃₂N₂O₁₀ (460.5) Ber. C 52.16 H 7.01 N 6.08 Gef. C 52.11 H 6.89 N 6.05

Dimerisierung des tert-Butyl[1-phenyl-2-(phenylsulfonyl)vinyl]aminyloxid-N-oxids (1b): Zu 5 g Nickelperoxid in 30 ml Chloroform wurde bei –10°C unter Rühren eine Lösung von 0.662 g (2.0 mmol) des Nitrons **2b**⁷⁾ getropft (20 min), danach abfiltriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Der gelbe, ölige Rückstand kristallisierte nach etwa 2 h bei 0°C aus Ether. Ausb. 0.100 g (15%), Schmp. 110°C (Zers.). Die Substanz war bei Raumtemp. mehrere Wochen beständig, zerfiel aber in Chloroform sehr rasch.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.33–8.30 (m, 21 H), 6.30 (s, 1 H), 1.31 (s, 9 H), 0.77 (s, 9 H). – IR (KBr): 1530 cm⁻¹ (C=N). – MS: *m/e* = 660 (M⁺) (Felddesorption).

C₃₆H₄₀N₂O₆S₂ (660.8) Ber. C 65.44 H 6.10 N 4.24 Gef. C 65.05 H 6.02 N 4.06

Dimerisierung des tert-Butyl[2-(phenylsulfonyl)vinyl]aminyloxid-N-oxids (1a): Wie bei **1b**. Nach 5 h im Kühlschrank kristallisierte das Dimere in analysenreiner Form aus Ether aus. Die Substanz zerfiel sehr rasch beim Lösen in Chloroform, Aceton, Ethanol und Benzol. Ausb. 10%, Zersetzung bei 80–85°C. – IR (KBr): 1560 cm⁻¹. – MS: *m/e* = 508 (M⁺) (Felddesorption).

C₂₄H₃₂N₂O₆S₂ (508.5) Ber. C 56.68 H 6.34 N 5.51 Gef. C 56.63 H 6.64 N 5.46

2-Chlor-3-(N-phenylhydroxyamino)bernsteinsäure-diethylester: Eine Lösung von 2.06 g (10.0 mmol) Chlormaleinsäure-diethylester und 1.09 g (10.0 mmol) Phenylhydroxylamin in Ether wurde 12 h bei Raumtemp. stehengelassen. Nach Abdampfen des Ethers blieb ein Kristallbrei zurück, der mehrfach aus viel Petrolether umkristallisiert wurde. Man erhielt goldgelbe Kristalle vom Schmp. 60°C, Ausb. 1.9 g (60%). – IR (KBr): 1750 und 1730 cm⁻¹ (νC=O). – MS: *m/e* = 317, 315 (M⁺).

C₁₄H₁₈ClNO₅ (315.7) Ber. C 53.34 H 5.76 N 4.46 Gef. C 53.59 H 5.82 N 4.66

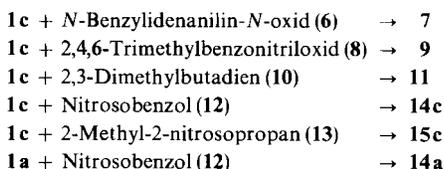
Eine benzolische Lösung der Verbindung wurde mit Kaliumhexacyanoferrat(III) in 2 N NaOH unterschichtet und etwa 2 min geschüttelt. Danach wurde die benzolische Phase abgetrennt

und über Natriumsulfat getrocknet. Nach der üblichen Prozedur (s. u.) konnte das Radikal **16** nachgewiesen werden.

Bereitung der Radikallösungen und Aufnahme der ESR-Spektren: Eine etwa 10^{-3} M Lösung der Nitrone **2**⁷⁾ bzw. der Verbindungen **5**, **19** oder **21**⁷⁾ (gegebenenfalls auch eine Aufschlämmung) wurde in dem entsprechenden Lösungsmittel mit Bleidioxid oder Nickelperoxid ca. 2 min geschüttelt. Nach Abfiltrieren und Verdünnen wurde die Radikallösung (ca. $5 \cdot 10^{-4}$ M) in einem ESR-Röhrchen durch mehrfaches Einfrieren mit flüssigem Stickstoff, Evakuieren und Auftauen entgast, anschließend wurde das Röhrchen abgeschmolzen.

Zur Untersuchung der Spin-trap-Reaktionen wurden ESR-Doppelpöhrchen benutzt, wobei die Reaktionspartner erst nach Entgasen und ESR-spektroskopischem Nachweis der Vinylaminyl-oxide vermischt wurden.

Auf diese Weise werden die folgenden Umsetzungen durchgeführt:



Nachgewiesene Radikale:

tert-Butyl[2-(phenylsulfonyl)vinyl]aminyloxid (**1a**)

tert-Butyl[2-(phenylsulfonyl)vinyl]aminyl-[¹⁷O]oxid ([¹⁷O]-**1a**)

tert-Butyl[1-phenyl-2-(phenylsulfonyl)vinyl]aminyloxid (**1b**)

[1,2-Bis(methoxycarbonyl)vinyl]tert-butylaminyloxid (**1c**)

tert-Butyl[2-tert-butyl-4-(phenylsulfonyl)-3-(phenylsulfonylmethyl)-5-isoxazolidinyl]aminyloxid (**4a**)

tert-Butyl[2-tert-butyl-3,4,5-tris(methoxycarbonyl)-3-(methoxycarbonylmethyl)-5-isoxazolidinyl]aminyloxid (**4c**)

Phenyl[2,3,5-triphenyl-4-(phenylsulfonyl)-3-(phenylsulfonylmethyl)-5-isoxazolidinyl]aminyloxid (**4e**)

Phenyl[2-phenyl-4-(phenylsulfonyl)-3-(phenylsulfonylmethyl)-5-isoxazolidinyl]aminyloxid (**4f**)

Phenyl[3,4,5-tris(methoxycarbonyl)-3-(methoxycarbonylmethyl)-2-phenyl-5-isoxazolidinyl]aminyloxid (**4g**)

tert-Butyl[4,5-bis(methoxycarbonyl)-2,3-diphenyl-5-isoxazolidinyl]aminyloxid (**7**)

[4,5-Bis(methoxycarbonyl)-3-(2,4,6-trimethylphenyl)-2-isoxazolin-5-yl]-tert-butylaminyloxid (**9**)

[1,6-Bis(methoxycarbonyl)-3,4-dimethyl-3-cyclohexen-1-yl]-tert-butylaminyloxid (**11**)

[2-(tert-Butylimino)-1-(phenylsulfonyl)ethyl]phenylaminyl-*N,N'*-dioxid (**14a**)

[2-(tert-Butylimino)-1,2-bis(methoxycarbonyl)ethyl]phenylaminyl-*N,N'*-dioxid (**14c**)

tert-Butyl[2-(tert-butylimino)-1,2-bis(methoxycarbonyl)ethyl]aminyl-*N,N'*-dioxid (**15c**)

[2-Chlor-1,2-bis(ethoxycarbonyl)ethyl]phenylaminyloxid (**16**)

[1,2-Bis(methoxycarbonyl)ethyliden]aminyloxid (**20A/B**)

(2,5-Di-tert-butylphenyl)[1,2,3,4-tetrakis(methoxycarbonyl)-4-oxo-1-buten-1-yl]aminyl (**22**)

Die *g*-Faktoren wurden durch Referenzmessung relativ zum Perylen-Kation-Radikal ($g = 2.002583$)¹⁹⁾ gemessen. Zur Aufnahme der ESR-Spektren dienten folgende Geräte: Varian EE-9, EE-12 und EE-15. Die Simulation der Spektren wurde mit dem Spectro-System 100 der Firma Varian durchgeführt.

Literatur

- ¹⁾ XXIX. Mittel.: *H. G. Aurich* und *H. Czepluch*, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 1187.
- ²⁾ Teil der Dissertation *K. Hahn*, Univ. Marburg 1976.
- ³⁾ *H. G. Aurich*, *K. Hahn*, *K. Stork* und *W. Weiss*, *Tetrahedron* **33**, 969 (1977).
- ⁴⁾ *C. M. Camaggi*, *R. J. Holman* und *M. J. Perkins*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1972**, 501.
- ^{4a)} Früher beschriebene mehrfach substituierte Vinylaminyloxide weisen wegen starker Verdrehung nur eine geringe Spindichte in der Vinylgruppe auf und sind daher nicht als typische Vinylaminyloxide zu betrachten. *H. G. Aurich*, *G. Blinne* und *W. Dersch*, *Liebigs Ann. Chem.* **762**, 154 (1972).
- ⁵⁾ *W. Ahrens*, *K. Wieser* und *A. Berndt*, *Tetrahedron* **31**, 2829 (1975).
- ⁶⁾ *H. G. Aurich*, *K. Hahn* und *K. Stork*, **87**, 590 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 551 (1975).
- ⁷⁾ *H. G. Aurich* und *K. Hahn*, *Chem. Ber.* **112**, 2769 (1979), voranstehend.
- ⁸⁾ *H. M. McConnell*, *J. Chem. Phys.* **24**, 764 (1956).
- ⁹⁾ Siehe auch *P. M. Carton*, *B. C. Gilbert*, *H. A. H. Laue*, *R. O. C. Norman* und *R. C. Sealy*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1975**, 1245.
- ¹⁰⁾ *H. G. Aurich*, *E. Deuschle* und *I. Lotz*, *J. Chem. Res. (S)* **1977**, 248; *J. Chem. Res. (M)* **1977**, 2878. $h_N = 1.5$ ergab hier noch bessere Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Werten als $h_N = 1.4$.
- ¹¹⁾ *E. G. Janzen*, *Acc. Chem. Res.* **4**, 31 (1971).
- ¹²⁾ *E. Winterfeldt*, *W. Krohn* und *H.-U. Stracke*, *Chem. Ber.* **102**, 2346 (1969).
- ¹³⁾ *H. Stamm* in *Methodicum Chemicum*, Bd. 6, S. 344, Herausgeber *F. Korte*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1974, Academic Press, New York, San Francisco, London.
- ¹⁴⁾ *A. L. Bluhm* und *J. Weinstein*, *J. Org. Chem.* **37**, 1748 (1972).
- ¹⁵⁾ Radikale dieses Typs sind bereits untersucht worden: *P. J. Baidry*, *A. R. Forrester* und *R. H. Thomson*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1976**, 76.
- ¹⁶⁾ *R. B. Woodward* und *C. Wintner*, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 2693; *H. G. Aurich*, *I. Lotz* und *W. Weiss*, *Tetrahedron* **34**, 879 (1978).
- ¹⁷⁾ *A. R. Forrester*, *J. M. Hay* und *R. H. Thomson*, *Organic Chemistry of Stable Free Radicals*, S. 218, Academic Press, London, New York 1968. — Die probeweise Zuordnung der Kopplungskonstanten zu den beiden isomeren Radikalen basiert auf der Erfahrung, daß die zum Iminyloxid-Sauerstoff *cis*-ständige Gruppierung eine größere Kopplung zeigt, obwohl das in unserem Falle nicht ganz eindeutig ist. (Siehe *R. O. C. Norman* und *B. C. Gilbert*, *J. Phys. Chem.* **71**, 14 (1967).)
- ¹⁸⁾ *F. A. Neugebauer* und *S. Bamberger*, *Chem. Ber.* **107**, 2362 (1974).
- ¹⁹⁾ *B. G. Segal*, *M. Kaplan* und *G. K. Fraenkel*, *J. Chem. Phys.* **43**, 4191 (1965).