

Aminyloxide (Nitroxide), XXXIII<sup>1)</sup>

## Oxidative Kupplung von Aminen und Hydroxylaminen mit Nitronen. Die Stereochemie von (Aminoalkyl)aminylloxiden

Hans Günter Aurich\*, Suresh K. Duggal, Peter Höhleln  
und Hans-Georg Klingelhöfer

Fachbereich Chemie der Universität Marburg,  
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

Eingegangen am 15. Dezember 1980

Die bei Einwirkung der Amine **2** auf die Nitrone **1** und **5** im Gleichgewicht mit den Edukten vorliegenden Addukte **3** und **6** wurden mit Bleidioxid zu den (Aminoalkyl)aminylloxiden **4** und **7** oxidiert, die ESR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Nach den Kopplungskonstanten bevorzugt **4Ag** die Konformation **K<sub>1</sub>**, während bei **4Aa**, **Ae** und **Af** ein dynamisches Gleichgewicht zwischen **K<sub>2</sub>** und **K<sub>3</sub>** besteht. Die Umwandlungsbarriere **K<sub>2</sub> ⇌ K<sub>3</sub>** beträgt  $4.1 \pm 0.5$  kcal/mol bei **4Aa**. Für **4B**, **C** und **D** wurden die Vorzugskonformationen abgeleitet, die zwischen **K<sub>4</sub>** und **K<sub>5</sub>** liegen. In **4Ca** und **Ce** bedingt das Vorliegen eines Chiralitätszentrums unterschiedliche Kopplungskonstanten für die beiden Benzylprotonen auf der anderen Seite der Aminyloxidgruppe.

Aminyl Oxides (Nitroxides), XXXIII<sup>1)</sup>

### Oxidative Coupling of Amines and Hydroxylamines with Nitrones. The Stereochemistry of (Aminoalkyl)aminyl Oxides

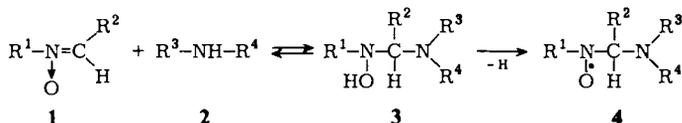
On treatment of nitrones **1** and **5** with amines **2** an equilibrium arises with **3** and **6**, respectively. Oxidation with lead dioxide affords the (aminoalkyl)aminyl oxides **4** and **7**, which were detected by ESR spectroscopy. According to the coupling constants radical **4Ag** prefers conformation **K<sub>1</sub>**, whereas a dynamic equilibrium between **K<sub>2</sub>** and **K<sub>3</sub>** exists for **4Aa**, **Ae**, and **Af**. For **4Aa** the barrier of interconversion has been found to be  $4.1 \pm 0.5$  kcal/mol. Radicals **4B**, **C**, and **D** prefer conformations similar to **K<sub>4</sub>** or **K<sub>5</sub>**. The center of chirality in **4Ca** and **Ce** is responsible for the different coupling constants of the two benzylic protons at the other side of the aminyl oxide group.

Bisher sind nur relativ wenige Beispiele von (Aminoalkyl)aminylloxiden beschrieben<sup>2)</sup>. Sie wurden fast ausschließlich durch Spin-Trap-Reaktion<sup>3)</sup> von Aminoalkyl-Radikalen mit Nitrosoverbindungen erhalten. Lediglich Janzen<sup>4)</sup> beschreibt den Nachweis eines solchen Aminylloxids bei der Reaktion von 5,5-Dimethyl-1-pyrrolin-1-oxid mit n-Butylamin und Bleidioxid. Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen über die oxidative Kupplung von Nitronen mit Aminen und Hydroxylaminen<sup>5)</sup> haben wir jetzt auch die Bildung der (Aminoalkyl)aminylloxide **4** als primäre Oxidationsprodukte dieser Reaktion beobachtet.

Chem. Ber. 114 (1981)

### Bildung und ESR-Spektren der (Aminoalkyl)aminyloxide

Addition von primären oder sekundären Aminen **2** an Nitrone **1** sollte zu den *N*-Hydroxyaminalen **3** führen. Diese Verbindungen sind aber offensichtlich energetisch so ungünstig, daß sie unseres Wissens bisher nicht isoliert werden konnten. Wir konnten aber jetzt die (Aminoalkyl)aminyloxide **4**, die primären Oxidationsprodukte der im Gleichgewicht mit **1** und **2** vorliegenden Verbindungen **3**, durch Oxidation des Reaktionsgemischs von **1** und **2** in Benzol oder Chloroform mit Bleidioxid erzeugen und ESR-spektroskopisch nachweisen.



	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	<b>4: Aa, Ae, Af, Ag, Ba, Bb, Bc, Ca, Cc, Dg, Am</b>
<b>A</b>	t-Bu	H	<b>a</b> CH <sub>3</sub>	H	
<b>B</b>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<b>b</b> n-Pr	H	
<b>C</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<b>c</b> n-Bu	H	
<b>D</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<b>e</b> t-Bu	H	
<b>E</b>	t-Bu	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<b>f</b> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	
<b>F</b>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (4)	<b>g</b> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	
			<b>m</b> t-Bu	OH	

Tab. 1. Kopplungskonstanten der Aminyloxide **4**<sup>a)</sup> (in Gauß)

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	$a_{\text{NO}}^{\text{N}}$	$a_{\beta}^{\text{N}}$	$a_{\beta}^{\text{H}}$	$a_{\text{R}^1}^{\text{H}}$
<b>4Aa</b>	t-Bu	H	CH <sub>3</sub>	H	14.9	1.8	9.0 (2H)	—
<b>4Ae</b>	t-Bu	H	t-Bu	H	15.5	2.5	8.8 (2H)	—
<b>4Af</b>	t-Bu	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	15.4	2.75	8.0 (2H)	—
<b>4Ag</b>	t-Bu	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	14.1	4.75	6.0 (2H)	—
<b>4Ba</b>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	14.9	1.1	3.5 (1H)	12.5 (3H)
<b>4Bb</b> <sup>b)</sup>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	n-Pr	H	14.8	1.0	3.75 (1H)	12.5 (3H)
<b>4Bc</b> <sup>b)</sup>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	n-Bu	H	15.3	1.0	3.75 (1H)	12.5 (3H)
<b>4Ca</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	14.3	1.0	3.9 (1H)	10.0; 8.25 (je 1H)
<b>4Cc</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	n-Bu	H	14.35	0.9	3.95 (1H)	10.5; 8.0 (je 1H)
<b>4Dg</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	10.6	0.6	3.05 (1H)	3.05 (3H); 0.6 (2H) <sup>c)</sup>
<b>4Am</b>	t-Bu	H	t-Bu	OH	14.85	1.75	9.25 (2H)	—

a) In Benzol. — b) In Chloroform. — c) Zusätzliche Kopplung 0.26 G (6H).

Die Bildung der Radikale **4** wird stark beeinflusst von der unterschiedlichen Reaktivität der Nitrone **1** gegenüber **2**. **1A** reagiert am leichtesten; so kann z. B. **4Aa** nur nachgewiesen werden, wenn Methylamin (**2a**) maximal 1–2 Minuten in die Lösung eingeleitet und das ESR-Spektrum unmittelbar danach aufgenommen wird, bei längerer Reaktionsdauer bildet sich durch weitere Dehydrierung das entsprechende Amidinyloxid-Radikal<sup>6)</sup>. Von den Benzylidenamin-*N*-oxiden **1B**–**E** reagiert **1E** am langsamsten, was offensichtlich auf eine gewisse sterische Hinderung durch die *tert*-Butylgruppe zurückzuführen ist. Aus dem gleichen Grunde ist auch in der Reihe der Amine **2a**–**f** die Reaktivität von **2e** am geringsten.

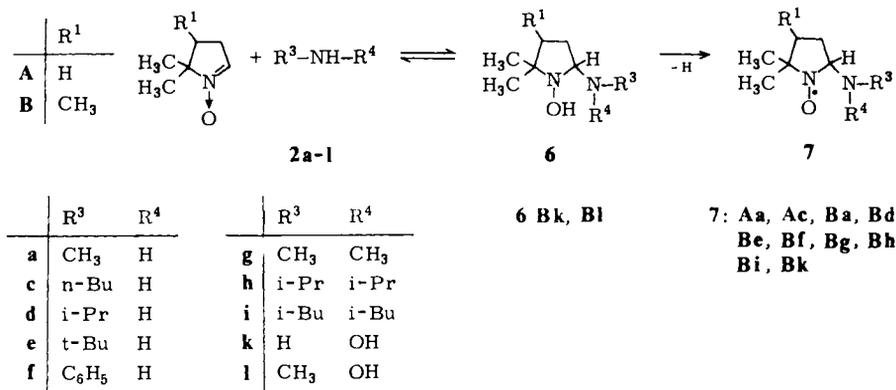
Die erhaltenen Radikale vom Typ **4A–D** sind durch die in Tab. 1 aufgeführten Kopplungskonstanten – insbesondere durch  $a_{\beta}^N$  – eindeutig charakterisiert<sup>2)</sup>. Auch mit **1E** und **F** wurden mit verschiedenen Aminen ESR-Spektren erhalten, die wahrscheinlich den entsprechenden Radikalen **4E** und **F** zuzuschreiben sind. In diesen Fällen stimmen zwar die Kopplungen  $a_{\text{No}}^N$  (14.0–15.0 G) gut mit den entsprechenden Werten von **4B** und **C** überein, aber im Gegensatz zu diesen Radikalen fehlt bei denen vom Typ **4E** und **F** die Kopplung des Aminostickstoffs  $a_{\beta}^N$ . Offenbar ist diese Kopplung so gering geworden, daß sie nicht mehr aufgelöst werden kann, zumal die Linienbreite der Spektren zwischen 0.5 und 1 Gauß liegt. Auch die Tatsache, daß bei der Spin-Trap-Reaktion zwischen **1E** und dem aus 1,1,4,4-Tetramethyltetrazen durch Belichten erzeugten Dimethylaminylnyl-Radikal ein Aminyloxid entstand, dessen ESR-Spektren ebenfalls keine Kopplung des Aminstickstoffs  $a_{\beta}^N$  zeigt, scheint das zu bestätigen.

Dagegen kommt dem von uns ursprünglich als Primärradikal der Reaktion von Nitron **1A** und *tert*-Butylamin (**2e**) angesehenen Radikal ( $a^N = 13.25$ ,  $a_{\beta}^H = 3.5$  G (2H), keine Kopplung  $a_{\beta}^N$ )<sup>5)</sup> eine andere Struktur zu<sup>6)</sup>.

Auch bei der Umsetzung mit *N*-Benzylidenanilin-*N*-oxid (**1D**) als Nitronkomponente mit Aminen ließen sich Radikale nachweisen. Ihre ESR-Spektren sind jedoch – wohl auch als Folge von Überlagerungen mit den Signalen von Sekundärradikalen – so komplex, daß sie mit Ausnahme von **4Dg** nicht mehr eindeutig interpretiert werden können.

Im Gegensatz zur Umsetzung mit den Aminen führt die Umsetzung von **1A** mit *N*-*tert*-Butylhydroxylamin (**2m**) zu einem isolierbaren Produkt **3Am**<sup>7)</sup>. Nur bei der direkten Oxidation von **3Am** mit Bleidioxid in Gegenwart eines großen Überschusses an 2-Methyl-2-nitrosopropan konnte das Aminyloxid **4Am** nachgewiesen werden. Bei der Reaktion der Komponenten **1A** und **2m** mit Bleidioxid traten dagegen andere Radikale auf<sup>6)</sup>.

Ganz ähnlich wie mit den acyclischen Nitronen **1** erhält man auch aus den cyclischen Nitronen **5** durch Umsetzung mit primären bzw. sekundären Aminen und Oxidation mit Bleidioxid oder Nickelperoxid die aminosubstituierten Aminyloxide **7**. **7Bg** wurde außerdem auf unabhängigem Wege durch eine Spin-Trapping-Reaktion der beim Bestrahlen von 1,1,4,4-Tetramethyltetrazen entstehenden Dimethylaminylnyl-Radikale er-



zeugt. Die cyclischen Nitrone **5A** und **B** ergeben ähnlich glatt wie die acyclischen Nitrone **1A** die entsprechenden Aminyloxide, aber auch hier liegen die von den Aminen **2a–i** abgeleiteten Verbindungen **6** nur im Gleichgewicht vor und können nicht isoliert werden, während eine Isolierung der Addukte **6Bk** und **BI** der Hydroxylamine **2k, l** möglich ist. Infolge von Sekundärreaktionen sind die nach Oxidation von **6BI** erhaltenen Spektren so komplex, daß sie im Gegensatz zum Spektrum von **7Bk** nicht eindeutig interpretiert werden können.

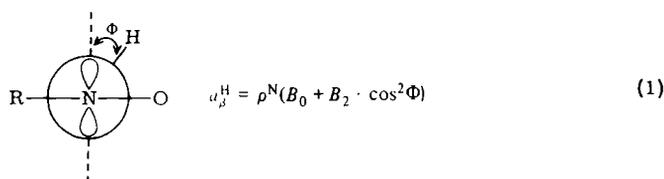
Tab. 2. Kopplungskonstanten der Aminyloxide **7<sup>a)</sup>** (in Gauß)

	R <sup>1</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	$a_{\text{NO}}^{\text{N}}$	$a_{\beta}^{\text{N}}$	$a_{\beta}^{\text{H}}$
<b>7Aa</b>	H	CH <sub>3</sub>	H	13.9	1.8	16.5
<b>7Ac<sup>b)</sup></b>	H	n-Bu	H	13.9	1.85	16.25
<b>7Ba</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	13.5	2.45	13.35
<b>7Bd<sup>c)</sup></b>	CH <sub>3</sub>	i-Pr	H	14.0	2.5	11.0
<b>7Be</b>	CH <sub>3</sub>	t-Bu	H	14.1	2.6	12.0
<b>7Bf</b>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	14.0	3.75	11.3
<b>7Bg</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	13.9	2.1	13.9
<b>7Bh<sup>c)</sup></b>	CH <sub>3</sub>	i-Pr	i-Pr	13.9	3.0	11.1
<b>7Bi<sup>c)</sup></b>	CH <sub>3</sub>	i-Bu	i-Bu	14.0	1.75	16.0
<b>7Bk</b>	CH <sub>3</sub>	H	OH	13.2	1.95	11.5

<sup>a)</sup> In Benzol. – <sup>b)</sup> Siehe auch Lit.<sup>4)</sup>. – <sup>c)</sup> Oxidation mit Nickelperoxid anstelle von Bleidioxid.

### Konformationen der Radikale **4** und **7**

Da die Größe der Protonenkopplungskonstanten in  $\beta$ -Stellung zur Aminyloxidgruppe  $a_{\beta}^{\text{H}}$  vom Winkel  $\Phi$  zwischen dem einfach besetzten Orbital am Stickstoff und dem CH- $\sigma$ -Orbital abhängig ist, lassen sich aus den ESR-Daten Aussagen über die Konformation der Aminyloxide **4** ableiten. Dafür kann man näherungsweise die Gleichung (1) mit den Werten  $B_0 \approx 0$  und  $B_2 \approx 59$  G benutzen<sup>8)</sup>.



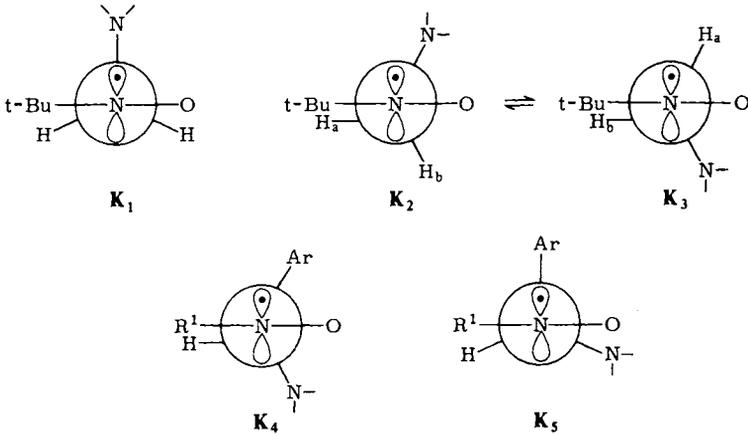
Mit einem Wert von  $\rho^{\text{N}} \approx 0.45$ , der sich für  $a^{\text{N}} \approx 15$  G von Dialkylaminylloxiden mit planarer Nitroxidgruppe<sup>9,10)</sup> ergibt<sup>11)</sup>, lassen sich für die Winkel zwischen  $0^\circ$  und  $90^\circ$  die folgenden Näherungswerte für  $a_{\beta}^{\text{H}}$  ableiten.

$\Phi$	$0^\circ$	$30^\circ$	$45^\circ$	$60^\circ$	$90^\circ$
$a^{\text{H}}$ (in Gauß)	26.5	19.9	13.3	6.6	0

Ein Vergleich der Kopplungskonstanten von **4** mit diesen Werten zeigt, daß für **4Ag** die Konformation **K<sub>1</sub>** wenigstens angenähert realisiert ist. Die freie Rotation der Dimethylaminomethylgruppe bewirkt, daß die beiden Methylenprotonen magnetisch äquivalent sind. Dagegen müssen für **4Aa**, **Ae** und **Af** Konformationen angenommen wer-

den, die angenähert  $K_2$  bzw.  $K_3$  entsprechen. Der Wechsel zwischen  $K_2$  und  $K_3$  führt zur Mittelung der theoretisch abgeleiteten Kopplungskonstanten ( $\frac{19.9 + 0}{2} = 9.95$ )<sup>12)</sup>.

Auch die Abnahme von  $a_{\beta}^N$  im Vergleich zu **4Ag** läßt sich – zumindest qualitativ – auf diese Weise erklären.



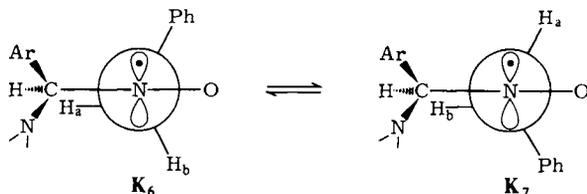
Für **4Aa** wurde eine Temperaturabhängigkeit der Linienverbreiterung<sup>12)</sup> beobachtet, aus der die Aktivierungsenergie für die Umwandlung zwischen  $K_2$  und  $K_3$  zu  $E_a = 4.1 \pm 0.5$  kcal/mol bestimmt werden konnte.

Die unterschiedlichen Konformationen von **4Ag** ( $K_1$ ) einerseits und von **4Aa**, **Ae** und **Af** ( $K_2 \rightleftharpoons K_3$ ) andererseits werden durch sterische Effekte verursacht. Die Dimethylaminogruppe als sterisch anspruchsvollste Gruppe ist bestrebt, den Substituenten am Aminyloxidstickstoff, der *tert*-Butylgruppe und dem Sauerstoffatom, am weitesten auszuweichen. Selbst die *tert*-Butylaminogruppe von **4Ae** ist in diesem Falle räumlich weniger anspruchsvoll, da der *tert*-Butylrest der Aminogruppe in  $K_2$  bzw.  $K_3$  so angeordnet sein kann, daß er vom Sauerstoffatom wegweist. Schließlich könnte eine intramolekulare Wasserstoffbrücke zwischen dem Aminowasserstoff und dem Sauerstoffatom im Falle der von primären Aminen abgeleiteten Radikale **4Aa**, **Ae** und **Af** die Konformationen  $K_2$  und  $K_3$  entscheidend stabilisieren<sup>13)</sup>. Darauf scheinen auch die im Vergleich zu **4Ag** erhöhten Kopplungskonstanten  $a_{NO}^N$  hinzuweisen<sup>14)</sup>.

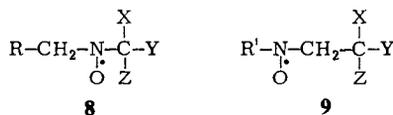
Mit dem Ersatz eines der beiden Methylenprotonen durch einen Arylrest in **4B–D** ändert sich die Situation grundlegend. Die Werte zwischen 3.5 und 4 Gauß für  $a_{\beta}^H$  im Aminoalkylrest in **4B** und **4C** deuten jetzt auf eine Konformation zwischen  $K_4$  und  $K_5$  hin, damit steht auch die weitere Abnahme von  $a_{\beta}^N$  im Vergleich zu **4Aa**, **Ae** und **Af** in Einklang. Ein Ersatz des Methyl- bzw. Benzylrests in **4B** bzw. **C** durch die *tert*-Butylgruppe würde die Konformation wegen der erhöhten sterischen Wechselwirkung mit dem H-Atom noch stärker in Richtung auf die Konformation  $K_5$  verschieben, wodurch  $a_{\beta}^N$  weiter abnehmen sollte. Tatsächlich ist in den ESR-Spektren der Radikale, denen wahrscheinlich die Struktur **4E** zukommt, eine Kopplung des Aminostickstoffs nicht mehr zu beobachten. Entgegen den Erwartungen nimmt allerdings  $a_{\beta}^H$  in diesen Radikalen ebenfalls ab.

Besonders bemerkenswert ist das Auftreten zweier unterschiedlicher Kopplungen für die Protonen der Benzylgruppe in **4Ca** und **Cc**. Die Größe der Kopplungskonstanten deutet hier auf einen Wechsel zwischen den bevorzugten Konformationen **K<sub>6</sub>** und **K<sub>7</sub>** hin, ähnlich wie zwischen **K<sub>2</sub>** und **K<sub>3</sub>** für die Aminomethylgruppe in **4Aa**, **Ae** und **Af**.

Während es sich jedoch beim Konformerpaar **K<sub>2</sub>/K<sub>3</sub>** um enantiomere Konformere handelt, wodurch die Umgebung der beiden Protonen  $H_a$  und  $H_b$  im Zeitmittel gleich ist, liegen mit dem Konformerpaar **K<sub>6</sub>/K<sub>7</sub>** diastereomere Konformationen vor, so daß die beiden Protonen  $H_a$  und  $H_b$  auch im zeitlichen Mittel eine unterschiedliche Umgebung haben.



Dadurch kommen den beiden idealisierten Konformationen **K<sub>6</sub>** und **K<sub>7</sub>** unterschiedliche Energieinhalte zu, so daß die jeweiligen Torsionswinkel  $\Phi$  für  $H_a$  und  $H_b$  sicher etwas verschieden sind und damit unterschiedliche Kopplungskonstanten resultieren. Eine weitere Ursache für die unterschiedlichen Kopplungskonstanten könnten aber auch ungleiche Anteile der beiden Konformeren im Gleichgewicht sein. Das hier beschriebene Beispiel für unterschiedliche Protonenkopplungen einer Methylengruppe unterscheidet sich von bisher bekannten Beispielen<sup>15)</sup> dadurch, daß sich in unserem Falle das dafür verantwortliche chirale Zentrum und die Methylengruppe auf verschiedenen Seiten der Aminyloxidgruppen befinden<sup>16)</sup> (**8**), während in den früher beschriebenen Beispielen das chirale Zentrum sich direkt an der Methylengruppe befindet (**9**).



Die Kopplungskonstanten der cyclischen Aminyloxide **7** machen deutlich, daß es insbesondere Unterschiede zwischen den Typen **7A** und **7B** gibt. Für Radikale **7** mit planarer Aminyloxidgruppe und Torsionswinkeln  $\Phi$  von etwa  $30^\circ$  für das  $\beta$ -Proton und die Aminogruppe würde man bei der etwas verringerten Spindichte  $g_{NO}^N$  ( $a^N = 13.9$  G entspricht etwa  $g_{NO}^N = 0.42^{11)}$  Werte von  $a_\beta^H$  um 18 G und in Analogie zu **4Aa**  $a_\beta^N$  etwa 1.8 G erwarten. Die Kopplungskonstanten zeigen, daß für **7Aa** und **Ac** diese Verhältnisse angenähert zutreffen, ebenso wie für **7Bi**. Die demgegenüber verringerten Werte  $a_\beta^H$  für **7Ba**, **Bd**, **Be**, **Bf**, **Bg** und **Bh** und die entsprechend erhöhten  $a_\beta^N$ -Werte lassen den qualitativen Schluß zu, daß mit der Einführung der Methylgruppe in 4-Position – wahrscheinlich durch einen transannularen Effekt der quasi-axialen Methylgruppe – das Wasserstoffatom mehr in Richtung auf eine quasi-äquatoriale Position und die Aminogruppe in Richtung auf eine quasi-axiale Stellung verschoben wird. Warum **7Bi** sich mehr wie **7Aa** und **Ac** verhält, ist unklar.

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

## Experimenteller Teil

Zur Aufnahme der Spektren dienten die folgenden Geräte: ESR: Varian EE 9 und EE 12. – NMR: Varian XL 100. – MS: Varian MAT CH 7. – Simulation der ESR-Spektren: Spectro-System 100 der Firma Varian.

**ESR-Spektren:** Zu einer  $10^{-2}$  bis  $10^{-1}$  M Lösung der Nitrone **1** oder **5** in Benzol oder Chloroform wurden die Amine bzw. Hydroxylamine **2** im Überschuß gegeben; die Reaktionsmischung wurde im ESR-Rohr mit Bleidioxid oder Nickelperoxid geschüttelt und dann durch mehrfaches Einfrieren mit flüssigem Stickstoff, Evakuieren und Auftauen entgast. (Die gasförmigen Amine **2a** und **g** wurden 1–2 min lang durch eine Kapillare in das ESR-Rohr eingeleitet.)

**Eingesetzte Nitrone:** *N*-Methylen-*tert*-butylamin-*N*-oxid (**1A**)<sup>17</sup>, *N*-Benzylidenmethylamin-*N*-oxid (**1B**)<sup>18</sup>, *N*-Benzylidenbenzylamin-*N*-oxid (**1C**)<sup>19</sup>, *N*-Benzylidenanilin-*N*-oxid (**1D**)<sup>18</sup>, *N*-Benzyliden-*tert*-butylamin-*N*-oxid (**1E**)<sup>18</sup>, *N*-(4-Nitrobenzyliden)methylamin-*N*-oxid (**1F**)<sup>18</sup>, 5,5-Dimethyl-1-pyrrolin-1-oxid (**5A**)<sup>20</sup>, 4,5,5-Trimethyl-1-pyrrolin-1-oxid (**5B**)<sup>20</sup>.

Die ESR-Spektren der folgenden Aminyloxide wurden aufgenommen:

*N*-*tert*-Butyl(methylamino)methylaminyl-*N*-oxid (**4Aa**), *N*-*tert*-Butyl-(*tert*-butylamino)methylaminyl-*N*-oxid (**4Ae**), *N*-(Anilinomethyl)-*tert*-butylaminyl-*N*-oxid (**4Af**), *N*-*tert*-Butyl-(dimethylamino)methylaminyl-*N*-oxid (**4Ag**), *N*-Methyl- $\alpha$ -(methylamino)benzylaminyl-*N*-oxid (**4Ba**), *N*-Methyl- $\alpha$ -(propylamino)benzylaminyl-*N*-oxid (**4Bb**),  $\alpha$ -(Butylamino)-*N*-methylbenzylaminyl-*N*-oxid (**4Bc**), *N*-Benzyl- $\alpha$ -(methylamino)benzylaminyl-*N*-oxid (**4Ca**), *N*-Benzyl- $\alpha$ -(butylamino)benzylaminyl-*N*-oxid (**4Cc**), *N*-[ $\alpha$ -(Dimethylamino)benzyl]phenylaminyl-*N*-oxid (**4Dg**), *N*-[(*tert*-Butylhydroxyamino)methyl]-*tert*-butylaminyl-*N*-oxid (**4Am**)<sup>21</sup>, 2,2-Dimethyl-5-(methylamino)-1-pyrrolidinyl-1-oxid (**7Aa**), 5-(Butylamino)-2,2-dimethyl-1-pyrrolidinyl-1-oxid (**7Ac**)<sup>4</sup>, 2,2,3-Trimethyl-5-(methylamino)-1-pyrrolidinyl-1-oxid (**7Ba**), 5-(Isopropylamino)-2,2,3-trimethyl-1-pyrrolidinyl-1-oxid (**7Bd**), 5-(*tert*-Butylamino)-2,2,3-trimethyl-1-pyrrolidinyl-1-oxid (**7Be**), 5-Anilino-2,2,3-trimethyl-1-pyrrolidinyl-1-oxid (**7Bf**), 5-(Dimethylamino)-2,2,3-trimethyl-1-pyrrolidinyl-1-oxid (**7Bg**), 5-(Diisopropylamino)-2,2,3-trimethyl-1-pyrrolidinyl-1-oxid (**7Bh**), 5-(Diisobutylamino)-2,2,3-trimethyl-1-pyrrolidinyl-1-oxid (**7Bi**), 5-(Hydroxyamino)-2,2,3-trimethyl-1-pyrrolidinyl-1-oxid (**7Bk**).

**7Bg** wurde auch erhalten, als man zu einer etwa  $10^{-2}$  M Lösung von **5B** 1,1,4,4-Tetramethyl-2-tetrazen gab und die Probe mit UV-Licht bestrahlte.

**Berechnung der Aktivierungsenergie  $E_A$**  für die Umwandlung der Konformationen  $K_2 \rightleftharpoons K_3$  von **4Aa** in Toluol aus der Temperaturabhängigkeit der relativen Amplitudenhöhen  $A$  der ersten und zweiten Liniengruppe<sup>22</sup>. Für den Wechsel zweier Protonen gilt:

$$\frac{E_A}{R} = \frac{\ln \left( \sqrt{\frac{2A_1}{A_2}} - 1 \right)}{1/T} + \text{const.}$$

$T/^\circ\text{C}$	$1/T \cdot 10^3 \cdot \text{K}^{-1}$	$A_1/A_2$	$\ln \left( \sqrt{2 \frac{A_1}{A_2}} - 1 \right)$
-20	3.95	3.481	0.4938
0	3.66	1.584	-0.2486
+20	3.41	1.064	-0.7792
+40	3.20	0.845	-1.2040
+60	3.00	0.766	-1.4361

Aus der Steigung der Geraden, die sich beim Auftragen von  $\ln(\sqrt{2A_1/A_2} - 1)$  gegen  $1/T$  ergibt, läßt sich  $E_A = 4.1 \pm 0.5$  kcal/mol ermitteln.

5-(Hydroxymethylamino)-2,2,3-trimethyl-1-pyrrolidinol (**6BI**): Zu einer Lösung von 1.27 g (10 mmol) Nitron **5B**<sup>20</sup>) in 50 ml trockenem Benzol wurden 5.05 g (50 mmol) Triethylamin und 415 mg (50 mmol) *N*-Methylhydroxylaminhydrochlorid gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde mehrere Stunden gerührt. Nach Entfernen des Benzols im Rotationsverdampfer wurde mit *n*-Pentan aufgenommen. Im Eisschrank (Tiefkühlfach) kristallisierte **6BI** aus. Ausb. 0.71 g (41%), Schmp. 87–89°C. – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 10.0 (s, 2H – mit D<sub>2</sub>O austauschbar); 3.90 (dd, *J* = 10 und 4 Hz; 1H); 2.55 (s, 3H); 2.5–1.5 (m, 3H); 1.42 (s, 3H); 1.10 (s, 3H); 0.81 (d, *J* = 7 Hz; 3H). – IR (KBr): 3200 cm<sup>-1</sup> (breit, OH). – MS: *m/e* = 174.

C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (174.25) Ber. C 55.18 H 10.40 N 16.09 Gef. C 55.31 H 10.73 N 15.98

5-(Hydroxyamino)-2,2,3-trimethyl-1-pyrrolidinol (**6Bk**) wurde analog zu **6BI** dargestellt. Ausb. 0.70 g (44%), Schmp. 94–95°C. – IR (KBr): 3200 cm<sup>-1</sup> (breit, OH).

C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (160.2) Ber. C 51.78 H 9.95 N 17.28 Gef. C 52.36 H 10.11 N 16.84

- 1) XXXII. Mitteil.: H. G. Aurich, J.-M. Heinrich und G. Waßmuth, J. Chem. Res. (S) **1980**, 222; (M) **1980**, 3046.
- 2) A. R. Forrester, Magnetic Properties of Free Radicals, Part c1, Bd. 9, S. 192, Nitroxide Radicals, in *Landolt-Börnstein*, Springer-Verlag, Berlin 1979; siehe besonders <sup>2a</sup>) N. H. Anderson und R. O. C. Norman, J. Chem. Soc. B **1971**, 993. – <sup>2b</sup>) J. H. Leaver und G. C. Ramsay, Tetrahedron **25**, 5669 (1969). – <sup>2c</sup>) J. H. Leaver, Tetrahedron Lett. **1971**, 2333. – <sup>2d</sup>) G. A. Razuvayev, G. A. Abakumov und V. K. Cherkasov, Dokl. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. (Engl. Transl.) **220**, 22 (1975). – <sup>2e</sup>) R. Poupko, A. Loewenstein und B. L. Silver, J. Am. Chem. Soc. **93**, 580 (1971). – <sup>2f</sup>) C. Lagercrantz und M. Setaka, Acta Chem. Scand. Sect. B **28**, 619 (1974). – <sup>2g</sup>) H. Taniguchi und H. Hatano, Chem. Lett. **1975**, 9.
- 3) E. G. Janzen, Acc. Chem. Res. **4**, 31 (1971).
- 4) <sup>4a</sup>) E. G. Janzen und J. I.-Ping Liu, J. Magn. Reson. **9**, 510 (1973). – <sup>4b</sup>) E. G. Janzen, C. A. Evans und J. I.-Ping Liu, J. Magn. Reson. **9**, 513 (1973).
- 5) Vorläufige Mitteilung: H. G. Aurich und P. Höhleln, Tetrahedron Lett. **1974**, 279.
- 6) H. G. Aurich, S. K. Duggal, P. Höhleln, H.-G. Klingelhöfer und W. Weiss, Chem. Ber. **114**, 2440 (1981), nachstehend.
- 7) G. Zinner und U. Dybowski, Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.) **304**, 877 (1971).
- 8) E. G. Janzen, Stereochemistry of Nitroxides in Topics in Stereochemistry, Bd. 6 (Ed. L. L. Allinger und E. L. Eliel), S. 177, siehe S. 188 f., Wiley-Interscience, New York 1971.
- 9) H. G. Aurich und H. Czepluch, Tetrahedron **36**, 3543 (1980).
- 10) Aus der scheinbaren Temperaturabhängigkeit von *a*<sup>N</sup> ist kürzlich für die Aminyloxidgruppe in Di-*tert*-butylaminyloxid eine nicht-planare Geometrie abgeleitet worden (A. T. Bullock und C. B. Howard, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1 **76**, 1296 (1980)). – Die Messung der Temperaturabhängigkeit von *a*<sup>N</sup> unter Variation des Drucks (Hochdruckmessungen) und die daraus abgeleiteten Werte für konstantes Lösungsmittelvolumen haben jedoch gezeigt, daß die scheinbare Änderung von *a*<sup>N</sup> mit der Temperatur für Di-*tert*-butylaminyloxid in Cyclopentan und Ethanol ausschließlich auf eine Änderung des Lösungsmittelvolumens zurückzuführen ist und keine echte Änderung mit der Temperatur bei konstantem Volumen auftritt (D. Griller, J. Am. Chem. Soc. **100**, 5240 (1978)).
- 11) H. G. Aurich, K. Hahn, K. Stork und W. Weiss, Tetrahedron **33**, 969 (1977).
- 12) Siehe Lit. <sup>8</sup>), S. 191 f.
- 13) Solche intramolekularen Wasserstoffbrücken zwischen OH-Gruppe und Aminyloxid-Sauerstoff sind bekannt: E. G. Janzen und I. G. Lopp, J. Magn. Reson. **7**, 107 (1972).
- 14) C. Reichardt, Solvent Effects in Organic Chemistry, S. 210 ff., Verlag Chemie, Weinheim 1979.
- 15) 15a) M. P. Bertrand, J. M. Surzur, M. Boyer und N. Lj. Mihailovic, Tetrahedron **35**, 1365 (1979), und dort zitierte frühere Arbeiten. – <sup>15b</sup>) S. Uemura, A. Toshimitsu und M. Okano, J. Chem. Soc. **1978**, 65. – <sup>15c</sup>) B. C. Gilbert und M. Trenwith, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 **1973**, 1834. – <sup>15d</sup>) Siehe Lit. <sup>2f</sup>).

- <sup>16)</sup> Ein analoger Fall ist bereits beschrieben: *V. A. Tyurikov, B. J. Shapiro und L. A. Neiman*, Zh. Org. Khim. **7**, 2372 (1971), J. Org. Chem. USSR (Engl. Übersetzung) **7**, 2463 (1971). Im Falle der durch Spin-Trapping von Benzoyloxy- bzw. 1-Cyan-1-methylethyl-Radikalen mit *N*-Arylidenbenzylamin-*N*-oxiden erhaltenen Aminyloxide wurde aber das Auftreten zweier verschiedener Kopplungen für die Benzylprotonen nicht richtig interpretiert.
- <sup>17)</sup> Dargestellt nach der Methode von *J. E. Baldwin, A. K. Qureshi und B. Sklarz*, J. Chem. Soc. C **1969**, 1073; Sdp. 40 °C/0.2 Torr. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 6.37 (d, *J*<sub>AB</sub> = 7 Hz; 1 H), 6.23 (d, *J*<sub>AB</sub> = 7 Hz; 1 H), 1.53 (s, 1 H), siehe auch *G. R. Chalfont, M. J. Perkins und A. Horsfield*, J. Chem. Soc. B **1970**, 401.
- <sup>18)</sup> Dargestellt nach allgemein üblichen Methoden. *W. Rundel* in Methoden der Organischen Chemie (*Houben-Weyl-Müller*), 4. Aufl., Bd. 10/4, S. 328 ff., Thieme Verlag, Stuttgart 1968.
- <sup>19)</sup> Siehe Lit.<sup>18)</sup>, S. 320.
- <sup>20)</sup> *R. Bonnett, R. F. C. Brown, V. M. Clark, J. O. Sutherland und Sir A. Todd*, J. Chem. Soc. **1959**, 2097.
- <sup>21)</sup> **4Am** konnte nur beobachtet werden, wenn die Oxidation in Gegenwart eines Überschusses an 2-Methyl-2-nitrosopropan vorgenommen wurde.
- <sup>22)</sup> *A. Hudson und G. R. Luckhurst*, Chem. Rev. **69**, 191 (1969), siehe S. 195.

[399/80]