

Aminyloxide (Nitroxide), XXXIV¹⁾

Amidinyl-*N*-oxide und -*N,N'*-dioxide als Sekundärradikale bei der oxidativen Kupplung von Aminen und Hydroxylaminen mit Nitronen

Hans Günter Aurich*, Suresh K. Duggal, Peter Höhle,
Hans-Georg Klingelhöfer und Wolfram Weiss

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

Eingegangen am 15. Dezember 1980

Die bei der Oxidation von Gemischen aus Nitronen **1** und primären Aminen **2** gebildeten Aminyloxide **3** werden bei längerer Reaktionsdauer in Sekundärradikale **4** umgewandelt. Mit den Nitronen **1B–E** tritt neben der Dehydrierung von **3** noch eine Eliminierung von R²H auf. Aus **1A** und *N*-*tert*-Butylhydroxylamin (**15**) entstehen die Radikale **10** und anschließend **4Ae**, daneben wird auch **17** beobachtet; aus dem Reaktionsgemisch kann der Bleikomplex **14** isoliert werden. Die oxidative Kupplung von **2** mit den cyclischen Nitronen **20** bzw. **28** ergibt über die Primärradikale die Aminyloxide **23** bzw. **29**, die weiter zu **24** bzw. **30** oxidiert werden können. Bei dieser Reaktion lassen sich die Bleikomplexe **25** isolieren.

Aminyl Oxides (Nitroxides), XXXIV¹⁾

Amidinyl *N*-Oxides and *N,N'*-Dioxides as Secondary Radicals in the Oxidative Coupling of Amines and Hydroxylamines with Nitrones

Aminyl oxides **3**, formed by oxidation of a mixture of nitrones **1** and primary amines **2**, are converted into the secondary radicals **4** with increasing reaction time. In addition to dehydrogenation of **3** elimination of R²H is observed, starting with nitrones **1B–E**. Radicals **10** and subsequently **4Ae** arise from **1A** and *N*-*tert*-butylhydroxylamine (**15**), but **17** is detected, too; from the reaction mixture the lead complex **14** can be isolated. Oxidative coupling of **2** with cyclic nitrones **20** and **28**, respectively, affords aminyloxides **23** and **29** via their primary radicals. Further oxidation gives **24** and **30**, respectively. From this reaction the lead complexes **25** can be isolated.

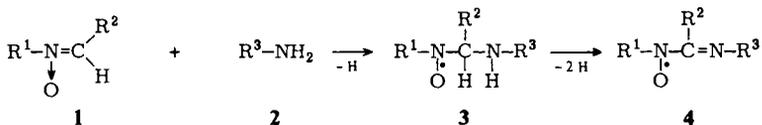
A. Oxidative Kupplung von acyclischen Nitronen mit primären Aminen

Die bei der oxidativen Kupplung von Nitronen **1** mit primären Aminen gebildeten (Aminoalkyl)aminyloxide **3** können durch weitere Dehydrierung über die Stufe des entsprechenden α -Aminonitrons hinweg in Amidinyloxide **4** übergehen²⁾. Während z. B. nach kurzzeitigem Einleiten von Methylamin (1–2 min) in eine benzolische Lösung des Nitrons **1A** und Oxidation mit Bleidioxid das ESR-Spektrum des Aminyloxids **3Aa** auftrat¹⁾, konnte nach einer Reaktionsdauer von 40–50 Minuten **4Aa** nachgewiesen werden. **4Ae** hatte sich mit *tert*-Butylamin nach etwa gleicher Reaktionsdauer ausgebildet, sein ESR-Spektrum war allerdings von dem des dabei ebenfalls gebildeten

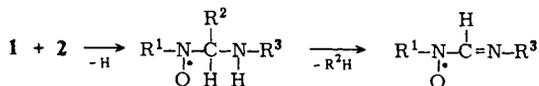
Chem. Ber. 114 (1981)

Di-*tert*-butylaminoxids überlagert. Die Radikale **4** sind eindeutig charakterisiert durch die infolge der Delokalisierung des ungepaarten Elektrons in die Iminogruppe auf etwa 9 Gauß reduzierte Aminyloxid-Stickstoffkopplungskonstante und eine Kopplungskonstante des Iminostickstoffs von etwa 3.5 G^3 .

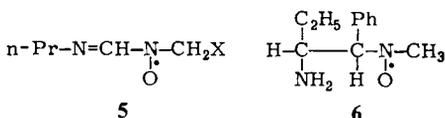
Es gelang, diese Aminyloxide **4** auch in solchen Fällen ESR-spektroskopisch zu charakterisieren, in denen die Primärradikale **3** wegen des Fehlens der Kopplung des Aminostickstoffs im ESR-Spektrum nicht eindeutig nachgewiesen werden konnten. Das war z. B. der Fall beim Radikal **4Eg**, das nach 25-minütigem Einleiten von gasförmigem Ammoniak zusammen mit *N*-Benzoyl-*tert*-butylaminylloxid ($a^N = 7.9 \text{ G}^4$) entstanden war.



	R ¹	R ²	R ³	
A	<i>t</i> -Bu	H	a CH ₃	4: Aa, Ae, Af, Ba, Bc, Bd, Ca, Cb, Cc, Dc, Eg
B	CH ₃	C ₆ H ₅	b C ₂ H ₅	
C	CH ₃	C ₆ H ₄ N(CH ₃) ₂ -(4)	c <i>n</i> -Pr	
D	CH ₃	C ₆ H ₄ NO ₂ -(4)	d <i>n</i> -Bu	
E	<i>t</i> -Bu	C ₆ H ₅	e <i>t</i> -Bu	
			f C ₆ H ₅	
			g H	



3: Ea, Bc, Cc, Dc, Bd, Cd, Ce



	R ¹	R ³
4 Aa	<i>t</i> -Bu	CH ₃
Fc	CH ₃	<i>n</i> -Pr
Fd	CH ₃	<i>n</i> -Bu
Fe	CH ₃	<i>t</i> -Bu

Ganz überraschend gestaltete sich der Reaktionsverlauf mit den *C*-Arylnitronen **1B–E**. Während aus **1E** mit Ammoniak (**2g**) noch erwartungsgemäß **4Eg** entstanden war, wurde mit Methylamin (**2a**) nicht **4Ea**, sondern unter Abspaltung des Phenylrestes das Aminyloxid **4Aa** gebildet, das auch direkt aus **1A** und Methylamin erhalten worden war. Die Nitronen **1B–D** ergaben mit den Aminen **2c** und **d** sowohl die erwarteten Aminyloxide der Typen **4B–D** als auch die unter Abspaltung des Arylrestes gebildeten Aminyloxide **4Fc** und **Fd**. Beide Radikaltypen entstehen meist nebeneinander, die nichtüberlagerten ESR-Spektren der beiden Radikaltypen konnten häufig erst nach langwieriger Variation der Reaktionsbedingungen getrennt erhalten werden. **4Fe** entstand dagegen als einziges Sekundärradikal bei der Umsetzung von **1C** mit *tert*-Butylamin (**2e**).

Die Bildung der Radikale **4F** bzw. **4Aa** aus den Primärradikalen **3** unter Abspaltung eines Arylrests stellt keine Dehydrierungsreaktion, sondern eine Eliminierung dar. Die Ursache für diesen ungewöhnlichen Reaktionsverlauf ist sicher in der Konformation der Primärradikale **3** zu suchen¹⁾. Wie aus deren ESR-Spektren hervorgeht, liegen die Arylreste der Ebene des π -Orbitals, in dem sich das ungepaarte Elektron befindet, am nächsten. Da ein zusätzlicher Energieaufwand notwendig ist, um das H-Atom in die für die Dehydrierung erforderliche günstige Position parallel zur Ebene dieses π -Orbitals zu bringen, ist die Dehydrierung erschwert, so daß die Eliminierung des Arylrests mit ihr konkurrieren kann. Im Falle der Primärradikale **3Ea** und **Ce** wird sogar nur die Eliminierung des Arylrests beobachtet, was wohl auf den besonders großen sterischen Effekt der jeweiligen *tert*-Butylgruppe zurückzuführen sein dürfte.

Da eine direkte Abspaltung des Arylradikals R^2 nicht sehr wahrscheinlich ist, erscheint eine Wanderung des H-Atoms der Aminogruppe in die *ipso*-Position des Arylrests unter Abspaltung der aromatischen Verbindung R^2-H und Ausbildung der $C=N$ -Doppelbindung im Zuge einer konzertierten Reaktion plausibel. Die Umsetzung des trideuteriomethyl-substituierten Nitrons **1C**-[D₃] mit **2c** ergab das Aminyloxid **4Fc**-[D₃] mit erhaltener Trideuteriomethylgruppe, so daß eine Übertragung eines Wasserstoffatoms der Methylgruppe R^1 auf den Arylrest unter zwischenzeitlicher Ausbildung einer Methylenamin-*N*-oxid-Gruppierung ausgeschlossen werden kann.

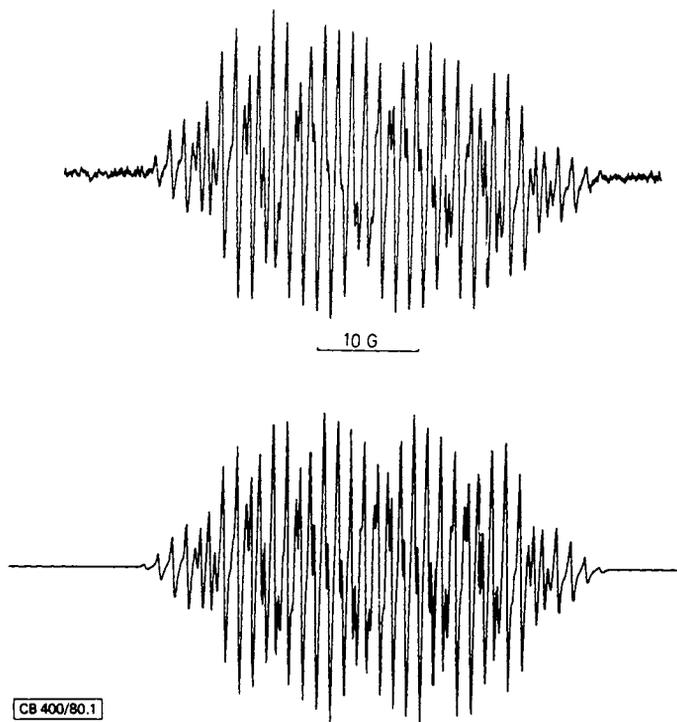


Abb. 1. ESR-Spektrum des N^1 -[D₃]Methyl- N^2 -propylformamidinyl- N^1 -oxids (**4Fc**-[D₃]) in Chloroform und theoretische Rekonstruktion

Eine weitere Dehydrierung der Methylaminyloxid-Gruppierung R^1 konnte lediglich beobachtet werden, als bei der Reaktion von **1B** mit **2c** zusätzlich zu Bleidioxid noch Eisen(III)-chlorid entweder in fester Form oder in ethanolischer Lösung zugefügt wurde. In diesem Falle wurden für das gebildete Radikal die Kopplungskonstanten $a_{NO}^N = 8.9$ G; $a_{\beta}^H = 9.1$ G (2H); $a_{N=C}^N = 3.6$ G; $a^H = 1.5$ G (1H); $a^H = 5.15$ G (2H) ermittelt. Damit muß diesem Radikal die Konstitution **5** zugeordnet werden, ohne daß allerdings Aussagen über die Natur des Restes X möglich wären. In der gleichen Probe konnte noch das durch eine Spin-Trap-Reaktion⁵⁾ des 1-Aminopropyl-Radikals mit **1B** entstandene Radikal **6** nachgewiesen werden ($a_{NO}^N = 15.35$ G, $a_{\beta}^H = 12.3$ G (3H); $a_{\beta}^H = 5.75$ G (1H)).

Tab. 1. Kopplungskonstanten der Amidinyloxide **4** (in Gauß)

	R^1	R^2	R^3	a_{NO}^N	$a_{N=C}^N$	$a_{R^2}^H$	$a_{R^1}^H$	$a_{R^3}^N$
4Aa ^{a)}	t-Bu	H	CH ₃	9.25	3.5	1.5	—	5.7 (3H)
4Ae ^{a, b)}	t-Bu	H	t-Bu	9.4	3.25	1.4	—	—
4Af ^{a, b)}	t-Bu	H	Ph	8.2	3.4	1.4	—	0.92 (3H); 0.45 (2H)
4Ba ^{a)}	CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	9.0	3.65	—	8.65 (3H)	6.25 (3H)
4Bc ^{a)}	CH ₃	C ₆ H ₅	n-Pr	9.5	3.5	—	8.65 (3H)	5.9 (2H)
4Bd ^{a)}	CH ₃	C ₆ H ₅	n-Bu	9.4	3.5	—	8.65 (3H)	5.8 (2H)
4Ca ^{a)}	CH ₃	C ₆ H ₄ NMe ₂ -(4)	CH ₃	9.35	3.5	—	8.85 (3H)	6.25 (3H)
4Cb ^{c)}	CH ₃	C ₆ H ₄ NMe ₂ -(4)	C ₂ H ₅	9.0	3.5	—	8.8 (3H)	5.55 (2H)
4Cc ^{c)}	CH ₃	C ₆ H ₄ NMe ₂ -(4)	n-Pr	9.3	3.5	—	8.75 (3H)	5.75 (2H)
4Dc ^{a)}	CH ₃	C ₆ H ₄ NO ₂ -(4)	n-Pr	8.65	3.65	—	8.65 (3H)	6.05 (2H)
4Eg ^{a)}	t-Bu	C ₆ H ₅	H	9.2	2.9	—	—	5.2 (1H)
4Fc ^{c)}	CH ₃	H	n-Pr	9.1	3.65	1.4	9.1 (3H)	5.0 (2H)
4Fc -[D ₃] ^{c)}	CD ₃	H	n-Pr	9.15	3.75	1.5	1.45 (3D)	5.0 (2H)
4Fd ^{c)}	CH ₃	H	n-Bu	9.1	3.6	1.5	9.1 (3H)	5.0 (2H)
4Fe ^{c)}	CH ₃	H	t-Bu	9.5	3.5	1.5	9.3 (3H)	—

a) In Benzol. — b) Siehe Lit. 2). — c) In Chloroform.

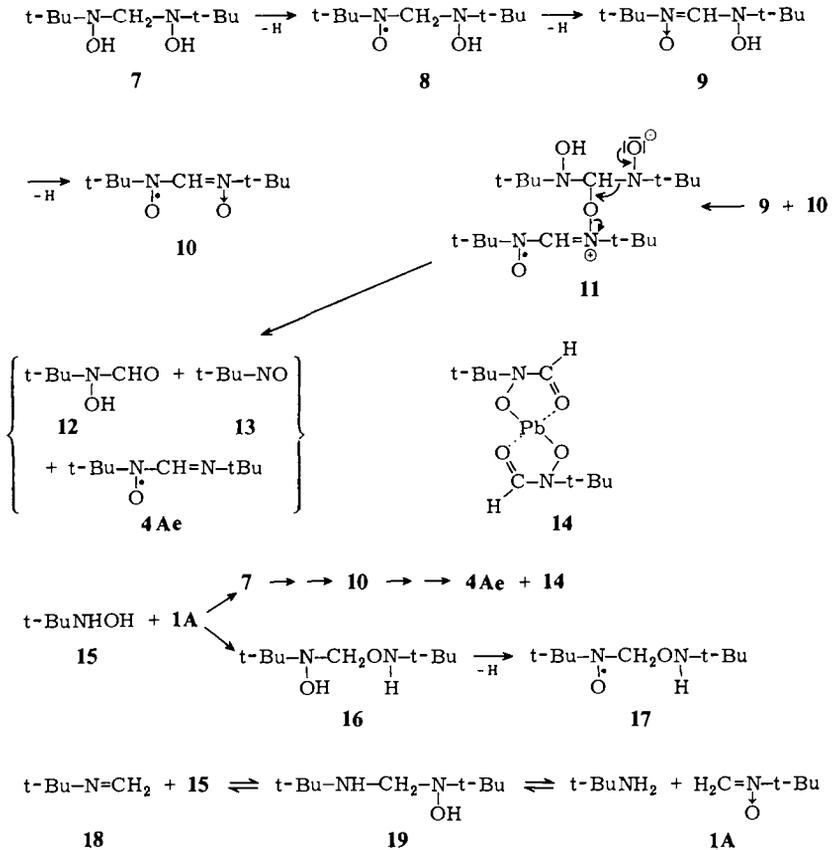
Wegen der ungünstigen Lage des Gleichgewichts zwischen **1** und **2** und dem Addukt dieser Komponenten einerseits und der Möglichkeit zu einer Reihe von Folgeradikalen der Radikale **4** andererseits gelang es nicht, Produkte der oxidativen Kupplung mit den acyclischen Nitronen **1** in nennenswertem Umfang zu isolieren.

B. Oxidation der Produkte aus der Reaktion von Nitron **1A** bzw. Imin **18** mit *N*-*tert*-Butylhydroxylamin (**15**)

Die Reaktion von **15** mit Nitron **1A** ergibt im Gegensatz zur Reaktion mit Aminen ein isolierbares Produkt **7**¹⁾. Auch das durch Oxidation einer benzolischen Lösung von **7** mit Bleidioxid in Gegenwart eines Überschusses an 2-Methyl-2-nitrosopropan (**13**) erhaltene Primärradikal **8**¹⁾ geht nach längerer Reaktionsdauer über das Nitron **9** in das Amidinyl-*N,N'*-dioxid **10** über ($a^N = 6.50$ G (2N), $a^H = 4.13$ G (1H)).

10 ist je nach den Reaktionsbedingungen mehrere Stunden bis zu einem Tag beständig, ESR-spektroskopisch läßt sich danach das Amidinyloxid **4Ae** nachweisen, während aus der Reaktionslösung der Bleikomplex **14** der *N*-*tert*-Butylformohydroxam-

säure (**12**) isoliert werden kann. Aus dem Bleikomplex kann durch Oxidation mit Bleidioxid *N-tert*-Butylformamidyl-oxid ($a^N = 6.95 \text{ G}$; $a^H = 1.35 \text{ G}^4$) erzeugt werden. Durch Blindversuche wurde sichergestellt, daß **14** nicht aus **1A** und Bleidioxid allein entsteht. Obwohl für die Bildung der Produkte **12** und **4Ae** mehrere Wege denkbar sind, erscheint auf Grund der zeitlichen Reihenfolge des Auftretens der Radikale eine Reaktion des Amidinyl-dioxids **10** mit seiner Vorstufe **9** über eine Zwischenstufe **11** und deren anschließender Zerfall am wahrscheinlichsten.



Auch bei der direkten Umsetzung einer mindestens 10^{-2} M Lösung des Nitrons **1A** mit einem großen Überschuß an *N-tert*-Butylhydroxylamin (**15**) konnten die Radikale **10** und **4Ae** nacheinander ESR-spektroskopisch nachgewiesen und der Bleikomplex **14** isoliert werden. Interessanterweise trat jedoch in diesem Falle zuerst ein Radikal auf, das nur wenige Minuten beständig ist und dem wir auf Grund seiner ESR-Kopplungskonstanten ($a^N = 13.25 \text{ G}$, $a^H = 3.5 \text{ G}$ (2H)) die Konstitution **17** zuordnen⁶⁾.

Schließlich bilden sich die Radikale **17**, **10** und **4Ae** auch bei der Umsetzung von *N*-Methylen-*tert*-butylamin (**18**) mit einem großen Überschuß von **15**⁷⁾. Das ist nur so zu erklären, daß im Gleichgewicht über **19** das Nitron **1A** gebildet wird, welches dann

mit überschüssigem **15** in der bekannten Weise reagiert. Selbstverständlich kann die Bildung von **4Ae** dann auch auf dem direkten Wege aus **1A** und **2e** erfolgen. Die Bildung der Vorstufe **16** kann durch einen Angriff des ambidenten Nucleophils *N*-*tert*-Butylhydroxylamin⁹⁾ über das Sauerstoffatom am Nitron **1A** erklärt werden.

In Übereinstimmung mit den ESR-spektroskopischen Untersuchungen konnten wir bei der Umsetzung äquimolarer Mengen von Nitron **1A** und *N*-*tert*-Butylhydroxylamin (**15**) in Benzol mit Bleidioxid im präparativen Maßstab ein Gemisch zweier Feststoffe isolieren, bei denen es sich um den Bleikomplex **14** und wahrscheinlich um das Nitron **9** handelt. Bei der Oxidation dieses Gemischs mit Bleidioxid entstand sofort das Radikal **10**, im Massenspektrum trat neben den Peaks von **14** ein Peak bei $m/e = 187$ auf, der dem Molekülpeak von **9** entspricht. Während sich **14** aus dem Gemisch abtrennen ließ, zersetzte sich die sehr empfindliche zweite Komponente bei der Trennung.

C. Oxidative Kupplung von cyclischen Nitronen mit primären Aminen

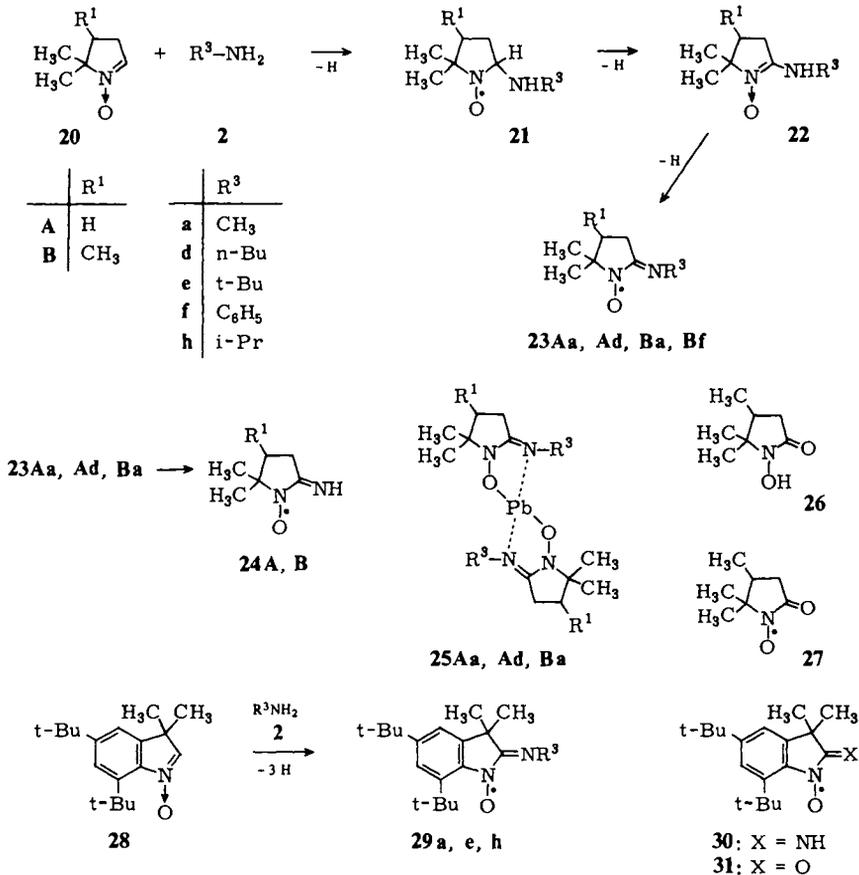
Auch bei der Einwirkung von primären Aminen auf die cyclischen Nitrone **20A** und **B** in Gegenwart von Bleidioxid entstehen über die primär gebildeten Aminyloxide **21** und die teilweise in Form ihrer Bleikomplexe isolierbaren Aminonitronen **22** die Amidinyloxide **23**. So lassen sich bei der Reaktion mit Methylamin und *n*-Butylamin nach mehreren Stunden bzw. Tagen die Bleikomplexe **25Aa**, **Ad** und **Ba** isolieren. In den Reaktionslösungen kann man nach mehrstündiger Reaktion die Amidinyloxide **23Aa**, **Ad** und **Ba** nachweisen. Wesentlich bessere ESR-Spektren von **23Aa**, **Ad** und **Ba** erhält man jedoch, wenn man die Bleikomplexe **25** mit Bleidioxid in benzolischer Lösung oxidiert. Überraschenderweise führt die Reaktion noch über diese Oxidationsstufe hinaus, im Zuge weiterer Dehydrierungsschritte wird der Alkylrest der Iminogruppe abgebaut, und man erhält letztlich die Amidinyloxide **24**.

Dagegen ließ sich bei der Einwirkung von Bleidioxid auf ein Gemisch aus **20B** und einem etwa fünffachen Überschuß an Isopropylamin (**2h**), *tert*-Butylamin (**2e**), Anilin (**2f**) oder *N*-*tert*-Butylhydroxylamin (**15**) nach längerer Reaktionsdauer ein Bleikomplex isolieren, der sich von der cyclischen Hydroxamsäure **26** ableitet. Seine Oxidation mit weiterem Bleidioxid ergab dann das cyclische Acylaminyloxid **27**. Lediglich bei der Umsetzung mit Isopropylamin scheint sich daneben etwas von dem erwarteten Bleikomplex **25Bh** gebildet zu haben, wie das Massenspektrum des Reaktionsgemischs erkennen läßt. Dagegen wurde im Falle der zu **25Aa**, **Ad** und **Ba** führenden Reaktionen der von **26** abgeleitete Bleikomplex nicht gebildet.

ESR-spektroskopisch konnte bei den Reaktionen von **20B** mit **2e**, **f**, **h** und **15** nur das entsprechende Radikal **23Bf** im Reaktionsgemisch eindeutig nachgewiesen werden, in allen anderen Fällen erhielten wir sehr komplexe Spektren von Radikalgemischen, die eine eindeutige Interpretation nicht zulassen.

Die Unterschiede in der Reaktivität der einzelnen Amine werden auch bei der Reaktion mit dem cyclischen Nitron **28**⁹⁾ deutlich. Hier konnten die entsprechenden Primärradikale wegen der nicht aufgelösten Kopplung des Aminostickstoffatoms nicht eindeutig identifiziert werden. Mit Methylamin und Isopropylamin hatten sich die Radikale **29a** und **h**¹⁰⁾ bereits nach etwa einer Stunde gebildet. Während sich **29a** jedoch schon nach weiteren zwei Stunden vollständig in **30** umgewandelt hatte, war aus **29h** das Ra-

dikal **30** erst nach zwei bis drei Tagen entstanden. Bei der Umsetzung mit *tert*-Butylamin (**2e**) wurde dagegen zunächst als hauptsächlich gebildetes radikalische Produkt das Acylaminyloxid **31**¹¹⁾ beobachtet. Hier bildete sich erst im Verlauf mehrerer Tage das Radikal **29e** aus.



Die Untersuchungen zeigen, daß die oxidative Kupplung von Nitronen mit Aminen in Gegenwart von Bleidioxid am leichtesten mit den cyclischen Nitronen **20A, B** und **28** sowie dem acyclischen Nitron **1A** erfolgt. Relativ einheitlich verläuft die Reaktion mit **20A** und **B**, weil durch die Bildung der schwerlöslichen Bleikomplexe **25** weitere Dehydrierungsschritte stark eingeschränkt werden. Im Falle der acyclischen Arylnitronen **1B–E** ist offensichtlich sowohl die Bildung der Primärradikale **3** als auch die der Sekundärradikale **4** erschwert, so daß die Reaktion nur sehr zögernd abläuft. Zudem sind infolge der größeren konformationellen Flexibilität dieser Radikale die Möglichkeiten für Folgereaktion der acyclischen Aminyloxide größer, so daß eine Akkumulierung einheitlicher Produkte verhindert wird. Das gilt auch für die Radikale aus **1A**, das zwar leichter reagiert, aber bei dessen Reaktion die Bildung des Ethandiylidenbis(*tert*-butylamin-*N*-oxids) unter oxidativen Bedingungen sicher auch störend wirkt. Bei den Ami-

nen findet man die größte Reaktivität bei Methylamin und primären Aminen mit primärem Alkylrest, während *tert*-Butylamin ausgesprochen schwer reagiert. Die Vielfalt der Reaktionsmöglichkeiten mit Hydroxylaminen wird bei den Reaktionen von *N-tert*-Butylhydroxylamin mit Nitron **1A** bzw. Imin **18** deutlich.

Tab. 2. Kopplungskonstanten^{a)} der Radikale **23**, **24**, **27**, **29**–**31** (in Gauß)

	a_{NO}^{N}	$a_{\text{N}=\text{C}}^{\text{N}}$	$a_{\text{R}^3}^{\text{H}}$	$a_{\text{sonstige}}^{\text{H}}$
23 Aa	8.45	3.50	6.50 (3 H)	0.6 (2 H) ^{b)}
23 Ad	8.40	3.30	6.50 (2 H)	0.6 (2 H) ^{b)}
23 Ba ^{c)}	8.50	3.40	6.50 (3 H)	1.0 (1 H) ^{b)}
23 Bf	7.90	3.25	–	d)
24 A ^{e)}	8.95	2.85	5.25 (1 H) ^{⊖)}	d)
24 B	8.85	2.8	4.9 (1 H) ^{⊖)}	d)
27	6.65	–	–	3.1 (1 H); 2.8 (1 H) ^{b)}
29 a	7.65	3.0	5.4 (3 H)	1.0 (2 H) ^{g)}
29 e	7.5	2.95	–	d)
29 h	7.6	2.95	2.95 (1 H)	0.9 (2 H) ^{g)}
30	7.5	2.2	3.9 (1 H) ^{⊖)}	0.8 (2 H) ^{g)}
31 ^{h)}	5.85	–	–	≈ 0.8 (2 H) ^{g)}

a) In Benzol. – b) γ -Protonen in 3-Stellung des Rings. – c) Siehe Lit. 2). – d) Nicht aufgelöst. – e) Siehe Lit. 14). – f) NH-Proton. – g) Aromatische Protonen. – h) Siehe Lit. 11).

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 T 60. – MS: Varian MAT CH 7 und Atlas CH-4. – Simulation der ESR-Spektren: Spektro-System 100 der Fa. Varian.

Die Nitrone **1** und **20** wurden nach bekannten Verfahren dargestellt¹⁾ (**28** siehe Lit. 9)).

ESR-Spektren: Zu einer 10^{-2} bis 10^{-1} M Lösung der Nitrone **1**, **20**, **28** oder des Imins **18** in Benzol oder Chloroform wurden die Amine **2** bzw. *N-tert*-Butylhydroxylamin (**15**) im Überschuß gegeben; die Reaktionsmischung wurde im ESR-Rohr mit Bleidioxid geschüttelt. Die durch mehrfaches Einfrieren mit flüssigem Stickstoff, Evakuieren und Auftauen entgaste Probe wurde nach ausreichender Reaktionsdauer ESR-spektroskopisch vermessen. In einigen Fällen wurden die ESR-Proben auch direkt einem im präparativen Maßstabe durchgeführten Versuch entnommen, oder die im Rahmen dieser Versuche gebildeten schwerlöslichen Bleikomplexe wurden erneut mit Bleidioxid oxidiert. Auf diese Weise wurden folgende Radikale ESR-spektroskopisch nachgewiesen:

*N*¹-*tert*-Butyl-*N*²-methylformamidinyl-*N*¹-oxid (**4Aa**), *N*¹,*N*²-Di-*tert*-butylformamidinyl-*N*¹-oxid (**4Ae**)²⁾, *N*¹-*tert*-Butyl-*N*²-phenylformamidinyl-*N*¹-oxid (**4Af**)²⁾, *N*¹,*N*²-Dimethylbenzamidinyl-*N*¹-oxid (**4Ba**), *N*¹-Methyl-*N*²-propylbenzamidinyl-*N*¹-oxid (**4Bc**), *N*²-Butyl-*N*¹-methylbenzamidinyl-*N*¹-oxid (**4Bd**), 4-(Dimethylamino)-*N*¹,*N*²-dimethylbenzamidinyl-*N*¹-oxid (**4Ca**), 4-(Dimethylamino)-*N*²-ethyl-*N*¹-methylbenzamidinyl-*N*¹-oxid (**4Cb**), 4-(Dimethylamino)-*N*¹-methyl-*N*²-propylbenzamidinyl-*N*¹-oxid (**4Cc**), *N*¹-Methyl-4-nitro-*N*²-propylbenzamidinyl-*N*¹-oxid (**4Dc**), *N*¹-*tert*-Butylbenzamidinyl-*N*¹-oxid (**4Eg**), *N*¹-Methyl-*N*²-propylformamidinyl-*N*¹-

oxid (**4Fc**), N^l -[D₃]Methyl- N^2 -propylformamidinyl- N^l -oxid (**4Fc**-[D₃]), N^2 -Butyl- N^l -methylformamidinyl- N^l -oxid (**4Fd**), N^2 -*tert*-Butyl- N^l -methylformamidinyl- N^l -oxid (**4Fe**), 2-Amino- N -methyl-1-phenylbutylaminyl-oxid (**6**)¹²), N^l, N^2 -Di-*tert*-butylformamidinyl- N^l, N^2 -dioxid (**10**)^{2,13}), N -*tert*-Butyl-1-(*tert*-butylaminoxymethylaminyl-oxid (**17**), 2,2-Dimethyl-5-(methylimino)-1-pyrrolidinyl-1-oxid (**23Aa**), 5-(Butylimino)-2,2-dimethyl-1-pyrrolidinyl-1-oxid (**23Ad**), 2,2,3-Trimethyl-5-(methylimino)-1-pyrrolidinyl-1-oxid (**23Ba**)²), 2,2,3-Trimethyl-5-(phenylimino)-1-pyrrolidinyl-1-oxid (**23Bf**), 5-Imino-2,2-dimethyl-1-pyrrolidinyl-1-oxid (**24A**)¹⁴), 5-Imino-2,2,3-trimethyl-1-pyrrolidinyl-1-oxid (**24B**), 2,2,3-Trimethyl-5-oxo-1-pyrrolidinyl-1-oxid (**27**), 5,7-Di-*tert*-butyl-3,3-dimethyl-2-(methylimino)-1-indoliny-1-oxid (**29a**), 5,7-Di-*tert*-butyl-2-(*tert*-butylimino)-3,3-dimethyl-1-indoliny-1-oxid (**29e**), 5,7-Di-*tert*-butyl-2-(isopropylimino)-3,3-dimethyl-1-indoliny-1-oxid (**29h**), 5,7-Di-*tert*-butyl-2-imino-3,3-dimethyl-1-indoliny-1-oxid (**30**), 5,7-Di-*tert*-butyl-3,3-dimethyl-2-oxo-1-indoliny-1-oxid (**31**)¹¹).

Umsetzung von N-Methylen-tert-butylamin-N-oxid (1A) mit N-tert-Butylhydroxylamin (15) und Bleidioxid: Zu einer Lösung von 0.62 g (6.2 mmol) **1A** und 0.55 g (6.2 mmol) **15** in 50 ml trockenem Benzol wurden 1.48 g (6.2 mmol) Bleidioxid gegeben. Dann wurde 3 h unter N₂ gerührt. Danach hatte sich ein Gemisch zweier farbloser Feststoffe abgeschieden. Mehrfaches Umkristallisieren aus Benzol/n-Pentan ergab das *Bleisalz 14 der N-tert-Butylformohydroxamsäure (12)*, Ausb. 50 mg (4%), Schmp. 131–133 °C. – ¹H-NMR: δ = 8.73 (s, 2H); 1.28 (s, 18H). – IR (KBr): 1630 und 1595 cm⁻¹. – MS: *m/e* = 440 (M⁺), 439, 438, 324, 323, 322, 268, 267 und 266.

C₁₀H₂₀N₂O₄Pb (439.5) Ber. C 27.55 H 4.58 N 6.38 Gef. C 28.37 H 4.73 N 6.41

Die zweite Komponente zersetzte sich beim Versuch der Abtrennung. Für das Vorliegen von N^l, N^2 -Di-*tert*-butyl- N^l -hydroxyformamidin- N^2 -oxid (**9**), C₉H₁₉N₂O₂ (187.3), im Gemisch mit **14** sprechen: MS: *m/e* = 187 (M⁺) neben den Peaks von **14**. Oxidation des Gemischs ergab das Radikal **10**. Nach Abdestillieren des Benzols wurde der Rückstand des Reaktionsgemischs mit Methylchlorid extrahiert. Abdestillieren des Lösungsmittels und mehrfaches Umkristallisieren aus Benzol/n-Pentan ergaben *Ethandiyldenbis(tert-butylamin-N-oxid)*¹⁵), Ausb. 30 mg (5%), Schmp. 193–195 °C (Zers.) (Lit.¹⁵ 193–195 °C). Identitätsvergleich: IR-Spektrum mit dem des nach Lit.¹⁵ dargestellten Produkts.

Umsetzung von 4,5,5-Trimethyl-1-pyrrolin-1-oxid (20B) bzw. 5,5-Dimethyl-1-pyrrolin-1-oxid (20A) mit Aminen und Bleidioxid: In eine Lösung von 2.1 g (15.75 mmol) **20B** in Benzol wurde Methylamin eingeleitet. Innerhalb von 20 min wurden 3.76 g (15.75 mmol) Bleidioxid zugegeben, danach wurde noch weitere 5 h Methylamin eingeleitet und anschließend mehrere h gerührt. Nach Abfiltrieren vom Unlöslichen und Abdampfen des Benzols im Rotationsverdampfer wurde ein hellroter Feststoff erhalten. Umkristallisieren aus Benzol/n-Pentan ergab farblose Kristalle des *Bleisalzes 25Ba von 4,5,5-Trimethyl-2-(methylimino)-1-pyrrolin-1-oxid (22Ba)*, Ausb. 2.09 g (54%), Schmp. 156–158 °C. – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 3.36 (s, 6H), 2.5–1.6 (m, 6H), 1.53 (s, 6H), um 1.3 (s, verbreitert 6H), 0.77 (d, *J* = 5 Hz; 6H). – IR (KBr): 1630 cm⁻¹. – MS: *m/e* = 518 (M⁺), 517, 516, 363, 362, 361.

C₁₆H₃₀N₄O₂Pb (517.6) Ber. C 37.12 H 5.84 N 10.82 Pb 40.0
Gef. C 36.80 H 5.76 N 10.65 Pb 39.0

In analoger Weise wurden erhalten:

Bleisalz 25Aa von 5,5-Dimethyl-2-(methylimino)-1-pyrrolin-1-oxid (22Aa) aus 20A und Methylamin. Nach Umkristallisieren aus Benzol/n-Pentan Ausb. 31%, Schmp. 176–178 °C. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 3.1 (s, 6H), 2.3–2.0 (m, 8H), 1.2 (s, 12H). – IR (KBr): 1620 cm⁻¹. – MS: *m/e* = 349 (M – C₇H₁₃N₂O), 348, 347.

C₁₄H₂₆N₄O₂Pb (489.2) Ber. C 34.40 H 5.30 N 11.50 Gef. C 34.97 H 5.50 N 11.61

Bleisalz 25 Ad von 2-Butylimino-5,5-dimethyl-1-pyrrolin-1-oxid (**22 Ad**) aus **20 A** und n-Butylamin (**2 d**) (äquimolare Menge) nach mehreren Tagen Reaktionsdauer. Nach Umkristallisieren aus Benzol Ausb. 32%, Schmp. 110–113°C. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 3.5$ (t, 4 H); 2.5–2.0 (m, 8 H); 1.6–0.9 (m, 8 H); 1.2 (s, 18 H). – IR (KBr): 1620 cm^{-1} . – MS: $m/e = 574$ (M^+), 573, 572, 391, 390, 389.

$\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_2\text{Pb}$ (573.2) Ber. C 42.00 H 6.64 N 9.80 Gef. C 42.24 H 6.75 N 9.58

- 1) XXXIII. Mittel.: *H. G. Aurich, S. K. Duggal, P. Höhle*n und *H.-G. Klingelhöfer*, Chem. Ber. **114**, 2431 (1981), vorstehend.
- 2) Vorläufige Mittel.: *H. G. Aurich* und *P. Höhle*n, Tetrahedron Lett. **1974**, 279.
- 3) *H. G. Aurich, H. Forster, A. Lotz* und *W. Weiss*, Chem. Ber. **106**, 2832 (1973).
- 4) *H. G. Aurich* und *J. Trösken*, Chem. Ber. **106**, 3483 (1973).
- 5) *E. G. Janzen*, Acc. Chem. Res. **4**, 31 (1971).
- 6) Daß ein Sauerstoffatom in β -Stellung zur Aminyloxidgruppe a^{N} , besonders aber a_{β}^{H} verringert, zeigt das Beispiel des *N*-(*tert*-Butoxymethyl)-*tert*-butylaminylloxids: $a^{\text{N}} = 13.7$ G, $a_{\beta}^{\text{H}} = 4.4$ G (2H). *G. R. Chalfont, M. J. Perkins* und *A. Horsfield*, J. Chem. Soc. B **1970**, 401.
- 7) Wegen seiner Entstehung bei dieser Reaktion hatten wir ursprünglich dem Radikal **17** die falsche Konstitution (**3 Ae**) zugeordnet; siehe Lit.²⁾. In Lösungen geringerer Konzentration sind nur **17** und **4 Ae** nachweisbar.
- 8) *H. G. Aurich* und *H.-G. Scharpenberg*, Chem. Ber. **106**, 1881 (1973).
- 9) *D. Döpp* und *K.-H. Sailer*, Chem. Ber. **108**, 301 (1975). Wir danken Herrn Prof. *Döpp* für die freundliche Überlassung einer Probe dieses Nitrons.
- 10) *H. G. Aurich* und *W. Weiss*, Tetrahedron **32**, 159 (1976).
- 11) *A. T. Balaban, H. G. Aurich, J. Trösken, E. Brugger, D. Döpp* und *K. H. Sailer*, Tetrahedron **30**, 739 (1974).
- 12) Zusatz von FeCl_3 in fester Form oder in wenig Ethanol gelöst.
- 13) Aus **7** in Gegenwart von überschüssigem 2-Methyl-2-nitrosopropan (**13**) oder aus **1 A** mit überschüssigem *N*-*tert*-Butylhydroxylamin (**15**).
- 14) *H. G. Aurich* und *J. Trösken*, Chem. Ber. **105**, 1216 (1972).
- 15) *W. D. Emmons*, J. Am. Chem. Soc. **79**, 5739 (1957).

[400/80]