

Aminyloxide (Nitroxide), XXXVIII¹⁾

Bildung von Aminyloxiden bei der Oxidation von Nitronen und 5-(Hydroxyamino)isoxazolidinen

Hans Günter Aurich*, Joachim Eidel²⁾ und Michael Schmidt³⁾

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

Eingegangen am 5. März 1985

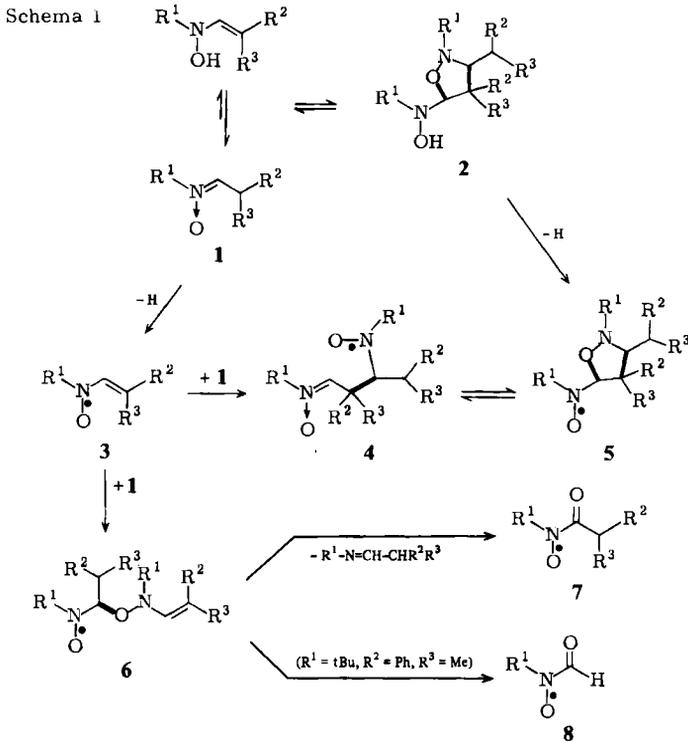
ESR-spektroskopische Untersuchungen zeigen, daß bei der Oxidation von Nitronen **1** oder deren Umwandlungsprodukten **2** Aminyloxide **3–8** gebildet werden. Nur bei Oxidation von **1g**, **h** und **r** ($R^2 = R^3 = \text{Aryl}$) lassen sich die Vinylaminyloxide **3** direkt nachweisen. Andere am β -C-Atome zweifach substituierte Nitrone **1** ($R^2 = R^3 = \text{Me}$ oder $R^2 = \text{Ph}$, $R^3 = \text{Me}$) ergeben O,C-verknüpfte Spin-Addukte **6** und/oder Acylaminyloxide **7** oder **8**. Bei der Oxidation von **2k–m** und **s** bilden sich die Radikale **5**. **5k** und **s** wandeln sich jedoch sehr schnell in **4k** und **s** um, während **5l** und **m** beständig sind, ebenso wie **5d**, das neben einem zweiten Radikal bei Oxidation von **1d** nachgewiesen werden kann. In den meisten anderen Fällen entstehen bei der Oxidation von **1** und **2** Radikale, denen Struktur **4** zugeordnet wird. Das zu Vergleichszwecken dargestellte Hydroxylamin **12** ergibt **13** und nicht das cyclische Radikal **14**. Nach Oxidation von **1d** und **i** sowie **2m** ($R^2 = \text{Ph}$, $R^3 = \text{H}$) werden die Dehydro-Dimeren **23** isoliert. **23i** wandelt sich beim Stehenlassen in das Pyrrol **24** um. Oxidation von **1c** mit dem Acylaminyloxid **26** führt zu **27**.

Aminyl Oxides (Nitroxides), XXXVIII¹⁾

Formation of Aminyl Oxides by Oxidation of Nitrones and 5-(Hydroxyamino)isoxazolidines

According to ESR spectroscopic studies, aminyl oxides **3–8** are formed by oxidation of nitrones **1** or their dimers **2**. However, vinylaminyloxides **3** can only be detected in the case of **1g**, **h**, or **r** ($R^2 = R^3 = \text{aryl}$). Other nitrones **1** with two substituents at β -position ($R^2 = R^3 = \text{Me}$, or $R^2 = \text{Ph}$, $R^3 = \text{Me}$) afford O,C-bonded spin adducts **6** and/or acylaminyloxides **7** or **8**. Radicals **5** are formed by oxidation of **2k–m** and **s**. **5k** and **s** are rapidly converted into **4k** and **s**. On the other hand, **5l** and **m** are not converted as well as **5d**, which arises along with a second radical by oxidation of **1d**. In most other cases oxidation of **1** or **2** yields radicals to which structure **4** is assigned. **13** rather than the cyclic radical **14** is formed by oxidation of the hydroxylamine **12**, which was prepared for reason of comparison. Dehydro dimers **23** can be isolated after oxidation of the nitrones **1d**, **i** and **2m** ($R^2 = \text{Ph}$, $R^3 = \text{H}$). **23i** is converted into the pyrrole **24** on standing. Oxidation of **1c** by the acylaminyloxide **26** gives **27**.

Oxidation von Nitronen, die am β -C-Atom ein Wasserstoffatom tragen, führt zur Bildung von Vinylaminyloxiden **3**, die jedoch im allgemeinen sehr reaktiv sind und leicht Folgereaktionen eingehen⁴⁾. Um strukturelle Einflüsse auf das Verhalten



	R ¹	R ²	R ³	Edukt	Radikal
a	tBu	H	H	1	4
b	tBu	Me	H	1, 2	4
c	tBu	Et	H	1	4
d	tBu	Ph	H	1	5 ^{b)}
e	tBu	Me	Me	1 ^{b)}	7, 6
f	tBu	Ph	Me	1	8
g	tBu	Ph	Ph	1	3
h	tBu	Ar	Ar ^{c)}	1	3
i	PhCH ₂	Ph	H	1, 2	— ^{d)}
k	Me ₂ C(CN)	H	H	2	5, 4
l	Me ₂ C(CN) ^{e)}	Me	H	2	5
m	Me ₂ C(CN)	Ph	H	2	5
n	Ph	H	H	2	4
o	Ph	Ph	H	2	4
p	Ph	Me	Me	1	— ^{b)}
q	Ph	Ph	Me	1	6, 7
r	Ph	Ph	Ph	1	3
s	C ₆ H ₄ Me-(4)	Me	H	2	5, 4
t	C ₆ H ₃ Me ₂ -(2,4)	Me	H	2	4 ^{b)}
u	C ₆ H ₃ Me ₂ -(2,6)	Me	H	1	4 ^{b)}
v	C ₆ H ₂ Me ₃ -(2,4,6)	Me	H	1	4 ^{b)}

a) Daneben entsteht ein zweites Radikal unbekannter Struktur (siehe Tab. 1). — b) Im Gemisch mit Dimeren; siehe Lit.⁵⁾. — c) Ar = C₆H₃(tBu)₂-(3,5). — d) Keine Interpretation der komplexen Spektren möglich; Isolierung von Reaktionsprodukten siehe Text, Kapitel C. — e) Der Rest R¹ am Ringstickstoff liegt als MeCH₂CH(CN)-Gruppe vor; siehe auch Lit.⁵⁾. — f) Keine Strukturbestimmung möglich; siehe Tab. 2. — g) Strukturzuordnung mit Vorbehalt.

der primär entstehenden Vinylaminyloxide und ihrer Folgeradikale zu untersuchen, haben wir die Oxidation von verschiedenartig substituierten Nitronen ESR-spektroskopisch verfolgt. Durch Oxidation der 5-(Hydroxyamino)isoxazolidine **2**, den Umwandlungsprodukten der Nitrone **1**, sollte es außerdem möglich sein, potentielle Folgeradikale auf anderem Weg zu erhalten.

A) ESR-spektroskopische Untersuchung der Oxidation der Nitrone **1** und der 5-(Hydroxyamino)isoxazolidine **2**

Oxidation der Nitrone⁵⁾ **1** oder ihrer Umwandlungsprodukte⁵⁾ **2** ergibt in Abhängigkeit von den Substituenten R¹–R³ Aminyloxide der Struktur **3**–**8**, wie ESR-spektroskopische Untersuchungen zeigten (siehe Schema 1 und Tab. 1, 2).

Tab. 1. Kopplungskonstanten [Gauß] der bei der Oxidation von **1** oder **2** gebildeten *N*-alkylsubstituierten Aminyloxide

Edukt	Radikal	a^N	$a_{\alpha-C}^H$	Lösungsmittel
1a	4a	15.0	1.75	CHCl ₃
1b^{a)}, 2b	4b	14.5	1.95	CHCl ₃
		14.25	2.2	Et ₂ O
1c	4c	14.6	1.8	CHCl ₃
		14.2	1.8	Et ₂ O
1d^{b)}	5d	13.5	6.0	C ₆ H ₆ ^{c)}
		13.25	6.05	Et ₂ O ^{d)}
		e)	14.0	<1.5
		13.7	<1.5	Et ₂ O ^{d)}
1e	7e^{f)}	7.9	—	C ₆ H ₆ oder CCl ₄
	6e^{g)}	13.9	<1.3	CCl ₄
1f	8^{h)}	7.1	1.4	CHCl ₃
		7.0	1.45	Et ₂ O
1g	3gⁱ⁾	8.4	4.1	CHCl ₃
1h	3h^{c,k)}	8.4	4.8	CHCl ₃
2k	5k	13.8	5.85	CHCl ₃
		13.55	6.9	Et ₂ O
		4k^{l)}	14.8	2.1
		14.5	2.0	Et ₂ O
2l	5l	13.65	2.6	CHCl ₃
		13.55	3.3	Et ₂ O
2m	5m	13.5	2.4	CHCl ₃
		13.4	3.15	Et ₂ O

^{a)} Nach Oxidation von **2b** in CHCl₃ wurde noch ein weiteres Radikal unbekannter Struktur mit $a^N = 13.45$, $a^H = 1.75$ G beobachtet. — ^{b)} Die Radikale treten in höherer Konzentration auf, wenn die Oxidation mit Nickelperoxid statt Bleidioxid vorgenommen wird. — ^{c)} Siehe auch Lit.¹⁶⁾. — ^{d)} Bei -80°C . — ^{e)} Radikal, dem möglicherweise die Struktur **4d** oder **6d** zukommt. Tritt zusammen mit **5d** in C₆H₆ und Et₂O auf. — ^{f)} Siehe Lit.⁹⁾. — ^{g)} Wandelt sich nach kurzer Zeit in **7e** und weitere, nicht identifizierte Radikale um. — ^{h)} Siehe delt sich nach kurzer Zeit in **7e** und weitere, nicht identifizierte Radikale um. — ⁱ⁾ Siehe Lit.¹⁰⁾. — ^{j)} Zusätzliche Kopplungen der Phenylprotonen: $a^H = 1.32$ G (3H, *o*, *p*), $a^H =$ der Phenylprotonen: $a^H = 1.45$ G (3H), $a^H = 0.93$ G (3H). — ^{l)} Bildet sich nach kurzer Zeit aus **5k**.

Tab. 2. Kopplungskonstanten [Gauß] der bei Oxidation von **1** oder **2** gebildeten *N*-aryl-substituierten Aminyloxide

Edukt	Radikal	a^N	$a_{\alpha-C}^H$	$a_{\text{aromat.}}^H$	Lösungs- mittel
2n	4n	11.18	3.13	2.71 (3H), 0.88 (2H)	CHCl ₃
2o	4o^{a)}	11.50	0.99	2.82 (3H), 0.99 (2H)	CHCl ₃
1p^{b)}	^{c)}	10.84	2.70	2.70 (3H), 0.90 (2H)	CHCl ₃
1q	6q	9.80	1.10	2.50 (3H), 0.95 (2H)	CHCl ₃
	7q^{d)}	7.10	—	1.43 (3H), 0.66 (2H)	C ₆ H ₅ NO ₂
1r	3r	8.0	6.5	— ^{e)}	C ₆ H ₆
2s	5s	10.60	4.64	2.77 (5H) ^{f)} , 0.83 (2H)	CHCl ₃
	4s^{g)}	11.70	1.14	3.08 (5H) ^{f)} , 1.03 (2H)	CHCl ₃
2t	4t^{h)}	11.95	— ^{e)}	— ^{e)}	CHCl ₃
1u	4u^{h)}	13.4	3.6	— ^{e)}	CHCl ₃
1v	4v^{h)}	13.6	— ^{e)}	— ^{e)}	CHCl ₃
		13.25	3.75	— ^{e)}	Et ₂ O

^{a)} Zusätzlich sind die Kopplungen von drei Protonen an β -C-Atomen aufgelöst: $a^H = 0.61$ G (2H), $a^H = 0.31$ G (1H). — ^{b)} Gemisch von **1p** und seinem Dimeren (siehe Lit.³⁾) wurde oxidiert. — ^{c)} Keine Strukturzuordnung; es tritt noch eine zusätzliche Protonenkopplung auf: $a^H = 0.95$ G (1H). — ^{d)} Kopplungskonstanten von (Acylphenyl)aminyloxiden (siehe Lit.⁷⁾, S. 790ff. — ^{e)} Kopplungen nicht aufgelöst. — ^{f)} *o*-Protonen und *p*-CH₃-Gruppe. — ^{g)} Bildet sich nach kurzer Zeit aus **5s**. — ^{h)} Strukturzuordnung in Analogie zu **2s**.

Die primär gebildeten Vinylaminyloxide **3** reagieren in den meisten Fällen mit den im Reaktionsgemisch vorliegenden Ausgangsnitronen **1** in einer Spin-Trap-Reaktion⁶⁾ unter Bildung von **4** (β -C— α -C-Verknüpfung) oder **6** (O— α -C-Verknüpfung⁴⁾). Aus **4** kann durch eine anschließende intramolekulare Spin-Trap-Reaktion das Radikal **5** entstehen. **5** kann aber auch auf direktem Wege durch Oxidation von **2** gebildet werden und kann dann seinerseits auch in **4** übergehen. Eine Spaltung der Spin-Addukte **6** erklärt das Auftreten von Acylaminyloxiden **7**. Während sich die Vinylaminyloxide **3⁴⁾** und die Acylaminyloxide **7** und **8⁷⁾** auf Grund ihrer ESR-Kopplungskonstanten eindeutig identifizieren ließen, gestaltete sich die Unterscheidung zwischen den Strukturen **4–6** schwierig und erforderte Vergleiche der Kopplungskonstanten mit denen von Modellsubstanzen. Trotzdem war es nicht immer möglich, eine zweifelsfreie Strukturzuordnung zu treffen.

Vinylaminyloxide 3

Es konnten nur die Vinylaminyloxide **3g, h** und **r**, die in β -Position zwei Arylreste tragen, nachgewiesen werden. Die relativ großen Werte für a^H werden durch Hyperkonjugation verursacht und weisen auf eine deutliche Verdrillung der Vinylgruppe gegenüber der Aminyloxidgruppierung⁸⁾. Die unterschiedlich großen Kopplungskonstanten der Phenylprotonen von R² und R³ in **3g** und **3h** lassen eine unterschiedliche Verdrillung der beiden Phenylreste erkennen. Diese Vinylaminyloxide **3** sind in Lösung tagelang beständig, was wir auf die sterische Abschirmung der reaktiven β -Position und die erweiterte Delokalisierungsmöglichkeit durch die beiden Arylreste zurückführen.

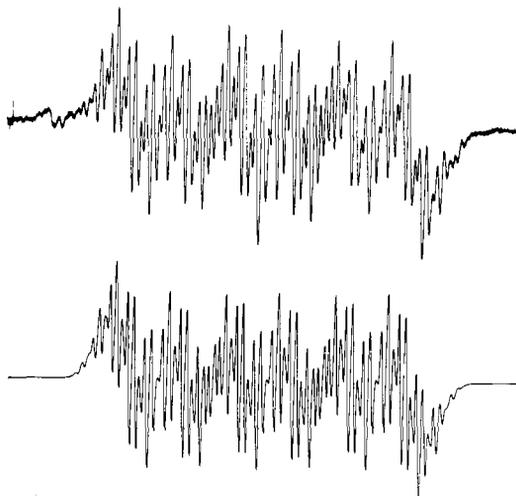


Abb. 1. ESR-Spektrum von *N*-*tert*-Butyl-2,2-diphenylvinylaminyloxid (**3g**) in Chloroform mit Simulation. Auf der Tieffeldseite sind schwache Signale eines weiteren Radikals sichtbar

Acylaminyloxide **7** und **8**

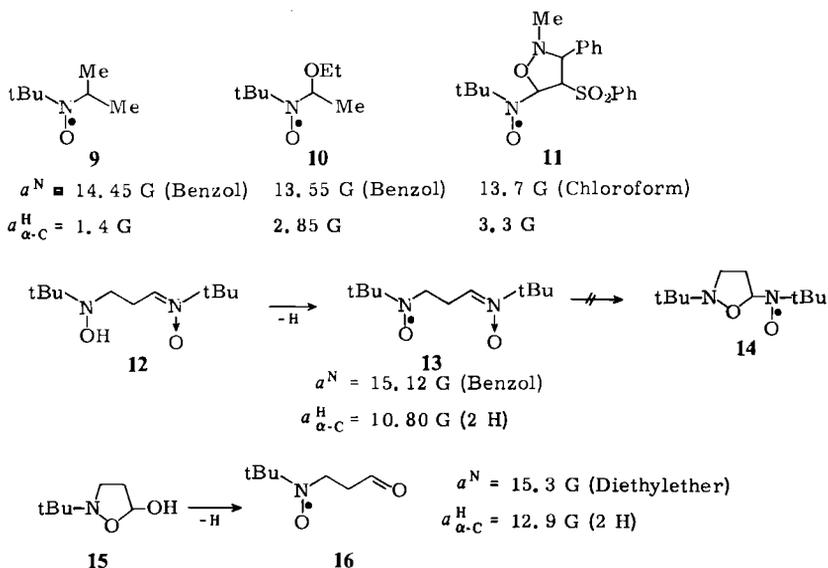
Bei der Oxidation von **1e** in Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff ist das Acylaminyloxid **7e**⁹⁾ nachgewiesen worden. Es entsteht wahrscheinlich über **6e**, das durch eine Abfang-Reaktion zwischen **3e** und dem Ausgangsnitron **1e** unter Knüpfung einer O–C-Bindung gebildet wird. In Tetrachlorkohlenstoff läßt sich ein zweites Radikal beobachten, dem wahrscheinlich die Struktur **6e** zukommt. Bei Oxidation von **1q** gelingt nur in Nitrobenzol der Nachweis des Acylaminyloxids **7q**. Schließlich wird bei der Oxidation von **1f** *N*-Formyl(*tert*-butyl)aminyloxid¹⁰⁾ (**8**) beobachtet. Grundsätzlich ist also die Bildung von Acylaminyloxiden nur bei der Oxidation von Nitronen festzustellen, die zwei Methylgruppen oder eine Methylgruppe und eine Phenylgruppe am β -C-Atom tragen.

Spin-Addukte **4**–**6**

Bei der Oxidation von *N*-Alkylnitronen mit nur einem Substituenten am β -C-Atom werden ausschließlich Sekundärradikale mit $a^N > 13$ G beobachtet. Eine Unterscheidung zwischen Radikalen **4** einerseits und **5** oder **6** andererseits scheint auf Grund der Größe von $a^{N(11)}$ möglich, da ein Sauerstoffatom in β -Stellung a^N deutlich erniedrigt, wie der Vergleich von **9**¹²⁾ und **10**¹³⁾ zeigt. Als Vergleichssubstanz für Aminyloxide **4** ist das Radikal **13** besonders geeignet, von dem sich z. B. **4a** ($R^2 = R^3 = H$) nur durch eine Methylgruppe am α -C-Atom unterscheidet. **13** bildet sich bei der Oxidation von **12**; daß es als acyclisches Radikal und nicht als entsprechendes cyclisches Isomeres **14** vorliegt, wird durch die Kopplung der beiden Protonen am α -C-Atom angezeigt.

Auch für die Vergleichssubstanz **16**, die bei Oxidation von **15** unter Ringöffnung entsteht, liegt die Stickstoffkopplung um 15 G. Für das Aminyloxid **11** mit einem

5-Isoxazolidinyl-Rest als Substituenten findet man dagegen eine Stickstoffkoppelung von nur 13.7 G¹⁾.



Bei der Oxidation von **2k** konnten wir nacheinander zwei Radikale nachweisen, die sich eindeutig als **5k** und **4k** identifizieren lassen. In Chloroform tritt unmittelbar nach der Oxidation die Umwandlung von **5k** in **4k** ein, dagegen ist **5k** in Benzol und Diethylether einige Minuten beständig (Abb. 2). Entscheidendes Argument für die Zuordnung ist die Reihenfolge des Auftretens der beiden Radikale und der Unterschied von 1.0 bis 0.95 G für a^N . Berücksichtigt man noch, daß der Ersatz einer *tert*-Butylgruppe durch eine (CMe₂-CN)-Gruppe zu einer Absenkung von a^N um 0.2–0.4 G führt¹⁴⁾, so entspricht besonders der Wert von **4k** recht genau der Erwartung, die sich aus den Vergleichssubstanzen ableiten läßt. Auch der sehr deutliche Unterschied von $a_{\alpha-C}^H$ erscheint plausibel. In **5k** ist wahrscheinlich infolge dipolarer Abstoßung zwischen der Aminyloxidgruppe und dem Sauerstoffatom des Ringes eine Konformation bevorzugt, bei der der Winkel zwischen der Ebene des π -Orbitals der Aminyloxidgruppe und der Ebene der CH-Bindung kleiner ist als bei **4k**, wo dieser Winkel infolge der sterischen Wechselwirkung sich dem Wert von 90° annähern sollte¹⁵⁾.

Auf Grund der reduzierten Stickstoffkoppelungskonstanten lassen sich den Oxidationsprodukten von **2l** und **m** die Radikalstrukturen **5l** und **5m** zuordnen. Im Gegensatz zur Oxidation von **2k** wird hier also keine Umwandlung der cyclischen Radikale **5** beobachtet. Die Tatsache, daß bei **5l** nur die Kopplung eines Protons an einem α -C-Atom auftritt, gestattet es, diesem Radikal die Struktur mit der (CMe₂-CN)-Gruppe am Aminyloxidstickstoff und der (MeCH₂CH-CN)-Gruppe am Ringstickstoff zuzuschreiben.

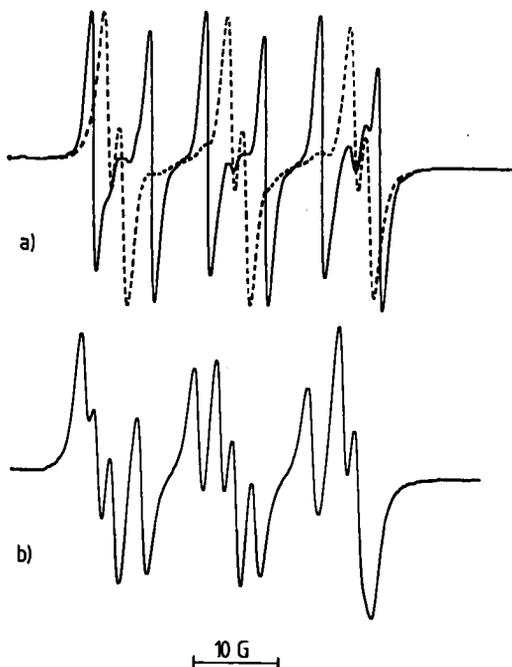


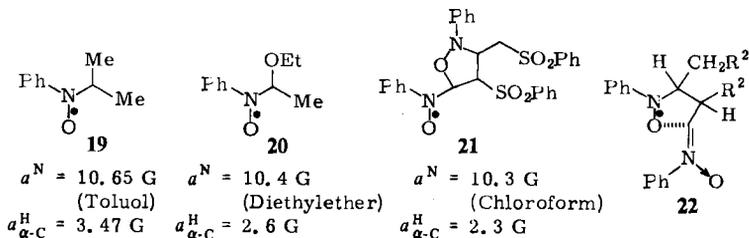
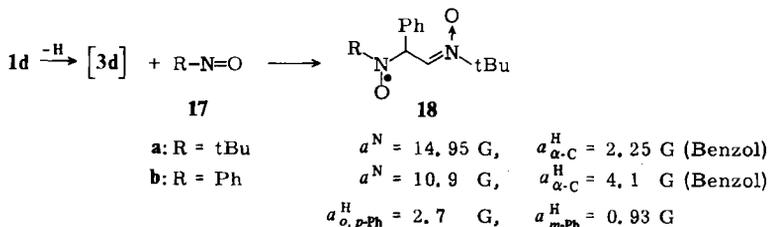
Abb. 2. ESR-Spektren a) der Radikale **5k** (durchgezogene Linie, unmittelbar nach der Oxidation) und **4k** (gestrichelte Linie, nach mehreren Minuten), b) des Gemisches der Radikale **5k** und **4k** in der Zwischenzeit

Durch Vergleich von a^N lassen sich auch die Oxidationsprodukte von **1a**, **1b** oder **2b** und **1c** als acyclische Radikale **4** einordnen.

Bei der Oxidation von **1d** findet man in Ether ebenso wie in Benzol zwei Radikale. Während dem Radikal mit $a^N = 13.25$ G bzw. 13.5 G sowie $a^H = 6.05$ G bzw. 6.0 G aufgrund der Ähnlichkeit der Kopplungskonstanten mit **5k** die Struktur **5d** zuzuordnen ist, bleibt unklar, ob für das zweite Radikal mit $a^N = 13.7$ G bzw. 14.0 G die Struktur **4d** oder **6d** zutrifft.

Dem ursprünglich als reines Sekundärradikal der Oxidation von **1d** beschriebenen Aminyloxid ($a^N = 15.45$ G, $a^H = 2.5$ G in Chloroform)¹⁶⁾ kommt die Struktur **18a** zu. Seine Bildung ist auf die Anwesenheit von **17a** zurückzuführen, das durch partielle Zersetzung von **1d** in Gegenwart eines großen Überschusses an Bleidioxid entsteht. Wie wir jetzt fanden, wird bei der Oxidation von **1d** in Gegenwart von 2-Methyl-2-nitrosopropan (**17a**) oder Nitrosobenzol (**17b**) das intermediär gebildete Vinylaminyloxid **3d** von der Nitrosoverbindung unter Bildung von **18a** bzw. **18b** abgefangen.

Bei den durch Oxidation der *N*-arylsubstituierten Verbindungen **2** gebildeten Radikalen ist die Differenzierung zwischen den einzelnen Typen noch schwieriger, da hier der β -Sauerstoff-Effekt noch geringer ist, wie ein Vergleich zwischen **19** und **20** zeigt¹⁷⁾. Als weitere Vergleichssubstanz kann hier Radikal **21** dienen¹⁾.



Den durch Oxidation von **2n, o** und **s** entstehenden Radikalen läßt sich jedoch wegen der deutlich über 11 G liegenden Stickstoffkopplungskonstanten die Struktur **4** zuordnen. Das ESR-Spektrum von **4o** läßt die sehr kleine Kopplung von drei Protonen an β -C-Atomen erkennen. Das ist weder mit Struktur **5** noch mit **6** in Einklang zu bringen. Nur bei der Oxidation von **2s** wird zunächst das Primärradikal **5s** ($a^N = 10,6 \text{ G}$ in CHCl_3) beobachtet, das sich nach wenigen Minuten vollständig in **4s** ($a^N = 11,7 \text{ G}$) umgewandelt hat. **4s** besitzt in Lösung dagegen eine Lebensdauer von ca. einer Woche.

Eine mögliche Erklärung für die im Vergleich zu anderen Alkyl(phenyl)aminyloxiden (z. B. **18b** oder **19**) deutlich erhöhte Stickstoffkopplungskonstante könnte sein, daß es hier zu einer Art intramolekularer Komplexierung zwischen dem negativierten Aminyloxid-Sauerstoffatom und dem positivierten Nitronkohlenstoffatom kommt (**22**), was ähnlich wie bei Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexen zwischen Aminyloxiden und Elektronen-Acceptoren¹⁸⁾ zu einer Erhöhung von a^N führen sollte.

Durch einfache oder zweifache Substitution der *o*-Positionen des Phenylrings R^1 mit Methylgruppen wird infolge sterischer Hinderung der Arylrest gegen die Aminyloxidgruppe verdrillt, und die damit verbundene verringerte Konjugation mit dem Arylrest führt zu einer Erhöhung von a^N . Da dieser Effekt für die Radikaltypen **4**, **5** und **6** gleichermaßen eintreten sollte, kann in diesen Fällen auf Grund der Größe von a^N keine Strukturzuordnung mehr getroffen werden. Da jedoch das Oxidationsprodukt von **2s** in Form des Radikals **4s** am beständigsten ist und mit wachsender Verdrillung des Arylrests die Nitrongruppierung eher besser stabilisiert wird⁵⁾, halten wir für die bei der Oxidation von **2t**, **1u** und **v** beobachteten Radikale die Strukturen **4t–v** für die wahrscheinlichsten. Für das bei der Oxidation des Gemisches aus **1p** und seinem Sechsring-Dimeren⁵⁾ nachgewiesene Aminyloxid läßt sich auf Grund der Kopplungskonstanten keine Strukturzuordnung treffen.

Dem Oxidationsprodukt von **1q** in Chloroform kann die Struktur **6q** zugeordnet werden. Die Größe von a^N spricht eindeutig gegen Struktur **4q**, und Struktur **5q** kann wegen der sehr großen sterischen Belastung durch die Substituenten ausgeschlossen werden (s. u.). Der Nachweis des Acylaminyloxids **7q** bei der Oxidation in Nitrobenzol stützt zusätzlich die Annahme einer O, α -C-Verknüpfung zwischen intermediärem Vinylaminyloxid und Nitron.

B) Der Einfluß elektronischer und sterischer Faktoren auf die Stabilität der verschiedenen Radikal-Typen

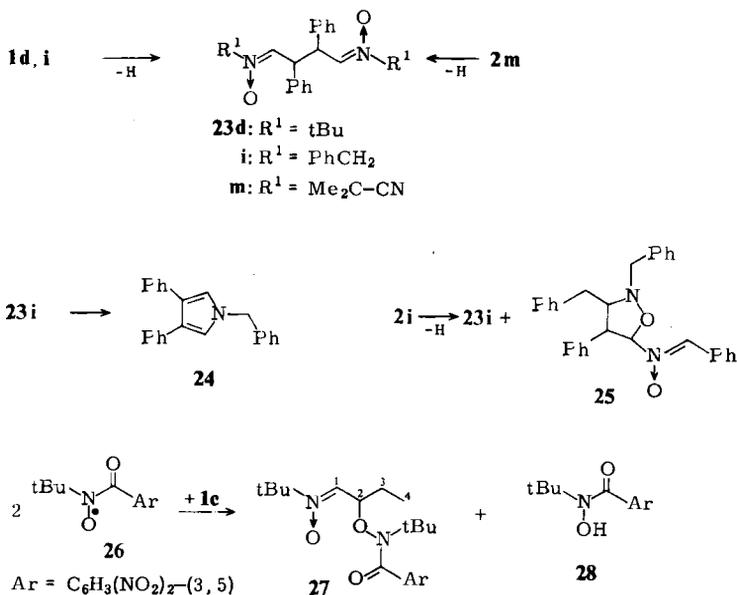
Die besondere Reaktivität der Vinylaminyloxide **3** in Gegenwart ihrer Vorstufen, der Nitrone **1**, wird aus der Energiebilanz der möglichen Folgereaktionen verständlich. Bei der Reaktion **1** + **3** \rightarrow **4** steht der Bildung einer C,C- σ -Bindung der Verlust einer C,C- π -Bindung und der Konjugation zwischen Aminyloxidgruppe und Doppelbindung¹⁹⁾ gegenüber, so daß ohne zusätzliche Effekte dieser Prozeß mit einem deutlichen Energiegewinn ablaufen sollte. Die alternative Möglichkeit einer C,O-Verknüpfung unter Bildung von **6** scheint durch das Vorliegen einer Oxy-Enamin-Gruppierung im Vergleich zur Nitrongruppe von **4** deutlich benachteiligt zu sein²⁰⁾, wenn man davon ausgeht, daß der Unterschied in den Bindungsenergien für CO- und CC-Bindung relativ gering ist²¹⁾. Auch **5** sollte energetisch ungünstiger sein als **4**, da beim Übergang **4** \rightarrow **5** der Bildung einer O- α -C-Bindung die Spaltung der CN- π -Bindung bei gleichzeitigem Verlust der relativ hohen Delokalisierungsenergie der Nitrongruppe von mindestens 23.2 kcal/Mol²²⁾ gegenübersteht.

Tatsächlich beobachtet man bei der Oxidation der Nitrone **1a-c,u** und **v** ($R^3 = H$) die C,C-verknüpften, acyclischen Spin-Addukte **4**. Auch wenn man von den Isoxazolidinen **2k,n,o,s** und **t** ($R^3 = H$) ausgeht, werden die acyclischen Spin-Addukte **4** nachgewiesen, die hier durch Ringöffnung aus **5** entstanden sind. In zwei Fällen konnte sogar die Umwandlung von **5** nach **4** direkt verfolgt werden (Abb. 2). Erst zusätzliche Effekte kehren die Verhältnisse um. So wird das cyclische Radikal **5d** ($R^2 = Ph$, $R^3 = H$) nachweisbar, weil die vergleichsweise größere sterische Wechselwirkung zwischen den Substituenten R^2 und CH_2R^2 in **4** in der cyclischen Form **5** verringert wird²³⁾. Eine Ergänzung dieses sterischen Effekts durch die destabilisierende Wirkung der Me_2C-CN -Gruppe auf die Nitronfunktion⁹⁾ führt dazu, daß sich die cyclischen Radikale **5l** und **5m** im Gegensatz zu **5k** nicht in die acyclische Form **4** umwandeln.

Bei der Oxidation von Nitronen **1** mit zwei Substituenten am β -C-Atom (R^2 und $R^3 \neq H$) findet man infolge der erhöhten sterischen Wechselwirkungen in beiden Formen keine Spin-Addukte **4** oder **5** mehr. Da mit $R^2 = R^3 = Ph$ die Konjugation zwischen Doppelbindung und den beiden Phenylresten in den Vinylaminyloxiden **3** noch zusätzlich stabilisierend wirkt, gelingt in diesem Fall der Nachweis von **3**. Ohne diese besondere Stabilisierung durch zwei Phenylreste entstehen dagegen O,C-verknüpfte Radikale **6**, die unter Bildung von **7** zerfallen können.

C) Die Isolierung von Oxidationsprodukten

Die Isolierung einheitlicher Reaktionsprodukte nach Oxidation von **1** oder **2** gelang lediglich im Fall $R^2 = \text{Ph}$, $R^3 = \text{H}$. So wurde **23d** nach Oxidation von **1d** mit Bleidioxid in 85% Ausbeute gewonnen¹⁶⁾. Auch mit Di(*tert*-butyl)aminylloxid oder Luftsauerstoff als Dehydrierungsmittel bildete sich **23d**²⁴⁾. Oxidation von **1i** mit Bleidioxid ergab 45% **23i** und daneben 4.5% **24** als Folgeprodukt von **23i**. Eine Probe von **23i** in Chloroform hatte sich nach vier Wochen vollständig zu **24** umgesetzt²⁵⁾. Oxidiert man dagegen das von **1i** abgeleitete Isoxazolidin **2i**, so erhält man neben 52% des Nitrons **25** als direktes Oxidationsprodukt von **2i** noch 12% **23i**. Auch bei der Oxidation von **2m** wurde **23m** isoliert. *DeSarlo*²⁴⁾ berichtet über die Isolierung eines entsprechenden Dinitrons **23** ($R^1 = \text{Ph}$) nach 10tägiger Oxidation von **2o** in Methanol mit Sauerstoff.



Die Bildung der Produkte **23** in den oben angeführten Oxidationsreaktionen zeigt, daß letztlich ein mehr oder weniger großer Anteil an Vinylaminylloxid **3** ($R^2 = \text{Ph}$, $R^3 = \text{H}$) unter Dimerisierung über die β -Position reagiert, obwohl sich ESR-spektroskopisch nur die bei weitem beständigeren Sekundärradikale **4** oder **5** nachweisen lassen. Selbst wenn man von Isoxazolidin **2m** ausgeht, kommt es über die Gleichgewichte $5 \rightleftharpoons 4 \rightleftharpoons 3 + 1$ zur Bildung des Vinylaminylloxid-Dimeren **23m**.

Das im Vergleich zu **1d** schwerer oxidierbare **1c** ließ sich mit Hilfe des besonders wirksamen Dehydrierungsmittels **26**²⁶⁾ nicht oxidieren; wir erhielten statt des erwarteten Dimeren des Vinylaminylloxids **3c** nur das 1:1-Kombinationsprodukt von **3c** mit dem Acylaminylloxid **26**, das Nitron **27**.

Uns gelang schließlich bei der Oxidation von **2o** mit aktivem Bleidioxid²⁷⁾ die Isolierung des Radikals **4o** in kristalliner Form in 70% Ausbeute; in Chloroform erhält man Kristalle mit einem Gehalt von 1 mol Chloroform auf 3 mol Radikal. Eine quantitative ESR-Bestimmung ergab einen Radikalgehalt von 100%. Auch nach Oxidation in anderen Lösungsmitteln konnten wir **4o** isolieren, allerdings ist das Produkt dann leichter zersetzlich. Eine Weiteroxidation von **4o** ergab eine Vielzahl nicht identifizierter Produkte.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung der Arbeit.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert, zu ihrer Bestimmung diente ein Heitzischmikroskop der Fa. C. Reichert, Wien. — Die Elementaranalysen wurden von der Abteilung Routine-Analytik des Fachbereichs Chemie, Universität Marburg, durchgeführt. — Zur Aufnahme der Spektren dienten folgende Geräte. ¹H-NMR: Varian T 60, Jeol FX-100. — MS: Varian CH 7 [Electron impact (EI), 70 eV], Varian 711 [Feldesorption (FD)]. — IR: Beckman IR-33 und Perkin-Elmer PE 457. — ESR: Varian EE 9 und EE 12; Simulation der ESR-Spektren: Von Dr. F. Bär modifiziertes Computerprogramm Spektro-System 500 der Firma Varian.

ESR-spektroskopischer Nachweis der Radikale: 10–100 mg PbO₂ (in einzelnen Fällen auch Nickelperoxid) wurden in einem ESR-Rohr mit 0.5–1 ml einer 10⁻⁴ bis 10⁻³ M Lösung des Nitrons **1**, Isoxazolidins **2** oder **15** oder des Hydroxylamins **12** überschichtet. Beim Nachweis der Spin-Addukte **18** wurde der Lösung von **1d** ein Überschuß an Nitroso-Verbindung **17a** oder **b** zugesetzt. Durch mehrfaches Einfrieren mit flüssigem Stickstoff, Evakuieren im Ölpumpenvakuum und Auftauen wurde die Probe entgast und anschließend ESR-spektroskopisch vermessen. Insbesondere in den Fällen wenig beständiger Radikale erwies es sich als vorteilhaft, auf weiteres Schütteln der bereits ausreichend durchmischten Probe zu verzichten. In einzelnen Fällen wurde auch ein ESR-Doppelrohr verwendet, so daß Oxidationsmittel und zu oxidierende Substanz erst nach dem Entgasen unmittelbar vor der Messung zusammengebracht werden konnten. Auf diese Weise wurden die in Tab. 1,2 aufgeführten Radikale nachgewiesen.

N,N'-(2,3-Diphenyl-1,4-butandiyliden)bis(tert-butylamin-N-oxid) (23d): 2.5 g (13.1 mmol) *N*-(tert-Butyl)-2-phenylethylidenamin-N-oxid (**1d**) und 10 g PbO₂ in 40 ml CH₂Cl₂ werden 5 h gerührt. Danach wird vom PbO₂ abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert; Ausb. 2.1 g (85%), farbloser Feststoff, Schmp. 169–171°C (aus Et₂O). — IR (KBr): 1580, 1150 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃; 60 MHz): δ = 1.2 [s, 18H, C(CH₃)₃], 4.85 [dd, *J* = 2.5 und 5.0 Hz, 2H, =CH–CH(Ph)], 6.8 [dd, *J* = 2.5 und 5.0 Hz, 2H, =CH–CH(Ph)], 7.25 (s, 10H, Aromaten-H). — MS (EI): *m/z* = 380 (M⁺).

C₂₄H₃₂N₂O₂ (380.5) Ber. C 75.75 H 8.48 N 7.36 Gef. C 75.51 H 8.35 N 7.24

N,N'-(2,3-Diphenyl-1,4-butandiyliden)bis(benzylamin-N-oxid) (23i): Die Darstellung erfolgt analog **23d**, Reaktionszeit 15 h, Ausb. 45%, farbloser Feststoff vom Schmp. 213 bis 214°C (aus CH₃OH). — IR (KBr): 1580, 1160 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃, 60 MHz): δ = 4.65 (s, CH₂–Ph), 4.85 [dd, *J* = 2.5 und 5.0 Hz, 2H, =CH–CH(Ph)], 7.1–7.5 [m, 22H, =CH–CH(Ph) und Aromaten-H]. — MS (FD): *m/z* = 448 (M⁺, 100%).

C₃₀H₂₈N₂O₂ (448.6) Ber. C 80.33 H 6.29 N 6.25 Gef. C 80.13 H 6.38 N 5.95

Dünnschichtchromatographische Auftrennung der Nebenprodukte [Ether/Petrolether (Sdp. 60–95°C), 1:1] ergibt 4.5% 1-Benzyl-3,4-diphenyl-1*H*-pyrrol (**24**). Eine Lösung von

23i in CDCl_3 wandelt sich im Laufe von 4 Wochen vollständig in **24** um ($^1\text{H-NMR-Nachweis}$). Daneben entsteht ein unlöslicher Feststoff.

Darstellung von 1-Benzyl-3,4-diphenyl-1H-pyrrol (24): Eine Lösung von 0.95 g (2.5 mmol) **23d** und 1.1 g (10.2 mmol) Benzylamin wird 4 h unter Rückfluß erhitzt, dann mit 50 ml Et_2O versetzt, zweimal mit 2 N HCl und anschließend mit H_2O ausgeschüttelt. Nach Trocknen mit MgSO_4 wird eingedampft und der Rückstand säulenchromatographisch getrennt [Kieselgel, Aktivitätsstufe 2.5, Laufmittel Ether/Petrolether (Sdp. 60–95°C), 1:2]; Ausb. 0.2 g (26%), farbloser Feststoff vom Schmp. 115°C (EtOH). — IR (KBr): 1600, 1540, 1450, 1400 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 60 MHz): $\delta = 5.1$ (s, 2H, $\text{CH}_2\text{-Ph}$), 6.7 (s, 2H, Pyrrol-H), 7.2–7.5 (m, 15H, Aromaten-H). — MS (FD): $m/z = 309$ (M^+ , 100%).

$\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{N}$ (309.4) Ber. C 89.28 H 6.19 N 4.56 Gef. C 89.08 H 6.17 N 4.70

N-Benzyliden(2,3-dibenzyl-4-phenyl-5-isoxazolidinyl)amin-N-oxid (25): 0.165 g (0.37 mmol) **2i** in 100 ml EtOH/ Et_2O werden mit 2 g PbO_2 5 h gerührt. Nach Abfiltrieren und Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand mit etwas Et_2O versetzt. Dabei bleiben 20 mg (12%) **23i** als Feststoff zurück. Versetzen der etherischen Lösung mit Cyclohexan führt zur Kristallisation von **25**; Ausb. 85 mg (52%), farbloser Feststoff vom Schmp. 83–85°C. — IR (KBr): 1575, 1320 und 1140 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 60 MHz): $\delta = 2.6$ (d, $J = 7$ Hz, 2H, 3- $\text{CH}_2\text{-Ph}$), 3.95 (q, $J = 7$ Hz, 1H, 3-H), 4.15 (s, 2H, 2- $\text{CH}_2\text{-Ph}$), 4.45 (d, $J = 7$ Hz, 1H, 4-H), 5.45 (s, 1H, 5-H), 6.9–7.6 (m, 18H, Aromaten-H), 7.85 (s, 1H, =CH-Ph), 8.2–8.4 (m, 2H, Aromaten-H). — MS (FD): $m/z = 448$ (M^+ , 100%).

$\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2$ (448.6) Ber. C 80.33 H 6.29 N 6.25 Gef. C 79.53 H 6.83 N 5.84

N,N'-(2,3-Diphenyl-1,4-butandiylden)bis[(1-cyan-1-methylethyl)amin-N-oxid] (23m): 0.50 g (1.24 mmol) **2m** werden in 15 ml CH_2Cl_2 mit 1.0 g aktivem PbO_2^{27} 30 h gerührt. Nach Abfiltrieren und Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand nacheinander mit Et_2O und CCl_4 behandelt, bis ein weißer Feststoff vom Schmp. 164°C auskristallisiert. — IR (KBr): 3090, 3000, 1590–1560 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): $\delta = 1.55$ [s, 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CN})$], 1.67 [s, 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CN})$], 4.92 [dd, $J = 2.3$ und 5.3 Hz, 2H, =CH-CH(Ph)], 7.33 (s, 10H, Aromaten-H), 7.42 [dd, $J = 2.3$ und 5.3 Hz, 2H, =CH-CH(Ph)]. — MS (EI): $m/z = 402$ (M^+ , 2%), 206 [$(\text{PhCH-CH})_2^+$, 100%].

N-(tert-Butyl)-2-[(tert-butyl)(3,5-dinitrobenzoyl)aminoxyl]butylidenamin-N-oxid (27): 0.7 g (2.5 mmol) *N*-(3,5-Dinitrobenzoyl)-*tert*-butylaminyloxid²⁶⁾ (**26**) und 0.4 (2.8 mmol) *N*-(*tert*-Butyl)butylidenamin-*N*-oxid (**1c**) werden 15 h in CH_2Cl_2 gerührt. Nach Abfiltrieren der auskristallisierten *N*-(*tert*-Butyl)-3,5-dinitrobenzhydroxamsäure (0.3 g) wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand mit Et_2O versetzt. Beim Verdunsten des Lösungsmittels kristallisiert **27** aus; Ausb. 0.22 g (42% bezogen auf **26**), farblose Kristalle vom Schmp. 107–110°C. — IR (KBr): 3120, 1650, 1625, 1545 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 60 MHz): $\delta = 0.85$ (t, $J = 8$ Hz, 3H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2$), 1.4 [s, 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$], 1.6 [s, 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$], 1.3–1.8 (m, 2H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}$), 5.3 [q, $J = 7$ Hz, 1H, CH-CH(O)- CH_2], 6.4 [d, $J = 7$ Hz, 1H, =CH-CH(O)], 8.8–9.4 (m, 3H, Aromaten-H). — MS (FD): $m/z = 424$ (M^+ , 100%).

$\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_7$ (424.5) Ber. C 53.77 H 6.65 N 13.20 Gef. C 53.65 H 6.70 N 13.21

1-Benzyl-N,2-diphenyl-3-(phenylimino)propylaminyl-N,N'-dioxid (40): Zu einer Suspension von 5 g aktivem PbO_2^{27} in 8 ml CHCl_3 werden bei 0°C unter Rühren 1.92 g (4.5 mmol) des Isoxazolidins **2o** in 55 ml CHCl_3 innerhalb von 10 min getropft. Dann wird noch 20 min gerührt, abfiltriert und die Lösung eingeeengt. Nach säulenchromatographischer Trennung (Silica Woelm 100–200 aktiv, desaktiviert zur Aktivitätsstufe 2, Laufmittel CHCl_3) und Entfernen des Lösungsmittels von der Hauptfraktion bleiben 1.71 g (70%) an **4o** \times 0.3

CHCl_3 als orangegelber Feststoff vom Schmp. 167–170°C zurück (Cl-Nachweis positiv). — ESR-spektroskopische Bestimmung der Radikalkonzentration in 1.17 mm CHCl_3 -Lösung gegen Diphenylpicrylhydrazyl mit dem Data-Acquisition-E-Line-Spektrosystem ergab 99.9% Radikalgehalt. — IR (KBr): 3330, 1665, 1550, 1370 cm^{-1} . — MS (FD): $m/z = 421$ (M^+ , 100%).

$\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{O}_2 \times 0.33 \text{ CHCl}_3$ (461.3) Ber. C 73.77 H 5.53 N 6.07
Gef. C 73.74 H 5.44 N 6.04

Oxidation des isolierten Radikals führte selbst unter schonenden Bedingungen zu zahlreichen nicht näher untersuchten Produkten.

- ¹⁾ XXXVII. Mittel.: H. G. Aurich, M. Schmidt und T. Schwerzel, Chem. Ber. **118**, 1086 (1985).
- ²⁾ Aus der Dissertation J. Eidel, Univ. Marburg 1984.
- ³⁾ Aus der Dissertation M. Schmidt, Univ. Marburg 1982.
- ⁴⁾ Siehe Lit.¹⁾, und dort zitierte frühere Arbeiten.
- ⁵⁾ H. G. Aurich, J. Eidel und M. Schmidt, Chem. Ber. **119**, 18 (1986), vorstehend.
- ⁶⁾ E. G. Janzen, Acc. Chem. Res. **4**, 31 (1971).
- ⁷⁾ A. R. Forrester, in Landolt-Börnstein, Bd. 9, Magnetic Properties of Free Radicals, Teil c1: Nitroxide Radicals, S. 192ff., siehe S. 780–793, Springer Verlag, Berlin 1979.
- ⁸⁾ W. Ahrens, K. Wieser und A. Berndt, Tetrahedron **31**, 2829 (1975).
- ⁹⁾ Siehe Lit.⁷⁾, S. 784.
- ¹⁰⁾ Siehe Lit.⁷⁾, S. 781.
- ¹¹⁾ Allerdings muß bei einem Vergleich der Stickstoffkopplungskonstanten stets beachtet werden, daß deren Werte von verschiedenen Faktoren beeinflusst werden können. So erhöht sich z. B. a^{N} für Di(*tert*-butyl)aminyloxid in der Lösungsmittelreihe von *n*-Hexan zum Methanol um etwas mehr als 1 G [B. R. Knauer und J. J. Napier, J. Am. Chem. Soc. **98**, 4395 (1976)]. Bei den von uns meist verwendeten Lösungsmitteln Ether oder Benzol auf der einen Seite und dem stärker polaren Chloroform auf der anderen Seite dürfte die Differenz von a^{N} nicht größer als 0.4–0.5 G sein. So fanden wir z. B. für **4b** folgende Werte: $a^{\text{N}} = 13.65$, $a^{\text{H}} = 2.25$ G (Cyclohexan); $a^{\text{N}} = 14.15$, $a^{\text{H}} = 2.0$ G (Benzol); $a^{\text{N}} = 14.25$, $a^{\text{H}} = 2.2$ G (Diethylether); $a^{\text{N}} = 14.5$, $a^{\text{H}} = 1.9$ G (Chloroform); $a^{\text{N}} = 14.7$, $a^{\text{H}} = 1.65$ G (Methanol). — Ob allerdings die in Lösungsmitteln annähernd gleicher Polarität beim Übergang von Aminyloxiden mit einem primären Alkylrest zu solchen mit einem sekundären Alkylrest manchmal festzustellende Abnahme von a^{N} ein echter Effekt ist oder nur auf die von verschiedenen Autoren angewandten unterschiedlichen Reaktionsbedingungen bei der Erzeugung der Radikale zurückzuführen ist, läßt sich nicht entscheiden. (Siehe z. B. Lit.⁷⁾, S. 221 und 261; *N*-(*tert*-Butyl)ethylaminyloxid: 15.2 G; *N*-(*tert*-Butyl)-1-methylethylaminyloxid: 15.4 und 14.45 G, *N*-(*tert*-Butyl)-1-methylpropylaminyloxid 14.4 G.)
- ¹²⁾ Siehe Lit.⁷⁾, S. 261.
- ¹³⁾ Siehe Lit.⁷⁾, S. 310.
- ¹⁴⁾ Direkt vergleichbare Beispiele: *N*-(*tert*-Butyl)cyclopropylaminyloxid: $a^{\text{N}} = 16.0$ G, *N*-(1-Cyan-1-methylethyl)cyclopropylaminyloxid: $a^{\text{N}} = 15.8$ G, Di(*tert*-butyl)aminyloxid: $a^{\text{N}} = 15.36$, 15.30, 15.23 G, *N*-(*tert*-Butyl)-1-cyan-1-methylethylaminyloxid: 14.95 G (siehe Lit.⁷⁾, S. 260 und 331/332).
- ¹⁵⁾ E. G. Janzen, Stereochemistry of Nitroxides, in Topics in Stereochemistry (Edit. L. L. Allinger und E. L. Eliel), Bd. 6, S. 177, siehe S. 195ff., Wiley-Interscience New York 1971.
- ¹⁶⁾ H. G. Aurich, Can. J. Chem. **60**, 1414 (1982).
- ¹⁷⁾ Siehe Lit.⁷⁾, S. 624 und 643.
- ¹⁸⁾ Y. Murata und N. Mataga, Bull. Chem. Soc. Jpn. **44**, 354 (1971).
- ¹⁹⁾ σ -Bindung ca. 83 kcal/mol, π -Bindung weniger als 63 kcal/mol (T. L. Cottrell, The Strength of Chemical Bonds, 2. Aufl., Butterworth, London 1958). — Die Konjugationsenergie dürfte nur wenige kcal/mol betragen. So wurden bei Umsetzungen von Nitrosoverbindungen mit α -Methacrylsäureester oder α -Methylstyrol ESR-spektroskopisch stets Allylaminyloxide nachgewiesen und keine Anzeichen einer Isomerisierung zu Vinylaminyloxiden bzw. Bildung entsprechender Folgeradikale beobachtet (siehe Lit.⁷⁾, S. 225, 613, 621 und 622).

- ²⁰⁾ Die mangelnde Stabilisierung der Oxy-Enamin-Gruppierung spiegelt sich auch in der energetischen Benachteiligung der Hydroxy-Enamin-Form im Vergleich zur Nitron-Form wider. Siehe Lit.⁹⁾ und *H. G. Aurich* und *K.-D. Mogendorf*, unveröffentlichte Versuche.
- ²¹⁾ $DE_{C-C} \approx 83$ kcal/mol, $DE_{C-O} \approx 86$ kcal/mol (*T. L. Cottrell*, *The Strength of Chemical Bonds*, 2. Aufl. Butterworth, London 1958).
- ²²⁾ *E. Breuer*, *The Chemistry of Functional Groups* (Edit. *S. Patai*), Supplement F, Teil 1, S. 471, Wiley & Sons, Chichester 1982.
- ²³⁾ *R. Valters*, *Russ. Chem. Rev. (Engl. Übersetzung)* **51**, 788 (1982), siehe S. 793–797 und dort zitierte Arbeiten.
- ²⁴⁾ Siehe auch *F. DeSarlo*, *A. Brandi* und *A. Guarna*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1982**, 1395.
- ²⁵⁾ Die Umwandlung analoger Dinitrone **23** ($R^1 = \text{Me, Ph, } p\text{-Tol}$) in Pyrrole wurde von *DeSarlo* bereits beschrieben, siehe Lit.²⁴⁾. – **23d**, das sich im Gegensatz zu **23i** und den von *DeSarlo* untersuchten Dinitronen nicht spontan umwandelt, wird durch Desoxygenierung mit Hexachlordisilan in 60% Ausb. in das entsprechende 1-(*tert*-Butyl)-3,4-diphenyl-1*H*-pyrrol übergeführt (*M. Schmidt*, Dissertation Univ. Marburg 1982).
- ²⁶⁾ *P. F. Alewood*, *I. C. Calder* und *R. L. Richardson*, *Synthesis* **1981**, 121.
- ²⁷⁾ *R. Kuhn* und *J. Hammer*, *Chem. Ber.* **83**, 413 (1950).

[121/85]