

271. Über 3,3,6,9,9-Pentamethyl-2,10-diaza-bicyclo-[4.4.0]-1-decen und einige seiner Derivate

Über synthetische Methoden. 13. Mitteilung¹⁾

von Franz Heinzer²⁾, Milan Soukup²⁾ und Albert Eschenmoser

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Techn. Hochschule, Universitätsstrasse 16,
CH-8092 Zürich

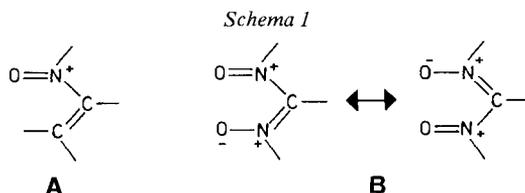
(3.X.78)

3,3,6,9,9-Pentamethyl-2,10-diaza-bicyclo[4.4.0]-1-decen and some of its derivatives

Summary

A simple synthesis for the bicyclic amidine **1** (*Scheme 3*) is described. This base and the salts which were prepared from it show solubility characteristics which make the amidine a potentially useful reagent for salt formation of carboxylic acids and related proton complexes of bidentate ligands. Among the derivatives made from **1** are the sterically strongly hindered *N*-alkylated amidines **11**, **12** and **14** (*Scheme 5*), as well as the stable crystalline *N*¹-oxidoamidine-*N*²-oxyl radical **2** (*Scheme 6*). The ability of the latter to serve as a paramagnetic chelating ligand for metal ions is illustrated by the preparation of a corresponding nickel(II) complex. The radical is also a source for the α -nitronyl-nitrosonium cation **4** which shows in its reactivity towards conjugated dienes and olefines some of the expected resemblance to singlet oxygen.

Vor einigen Jahren haben wir in einer Reihe von Mitteilungen [4] über die Chemie der α -Chlornitronen berichtet³⁾ und dabei auf die präparativen Möglichkeiten hingewiesen, die dem Strukturtyp der Vinyl-nitrosonium-Ionen **A** (*Schema 1*)

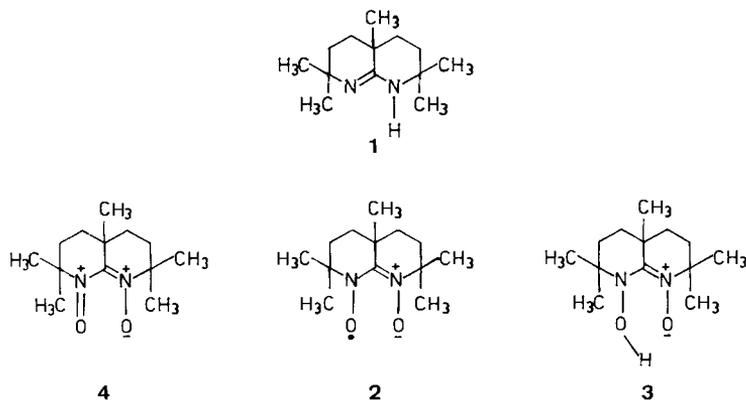


- 1) 12. Mitt.: «Notiz über Methoden zur Umwandlung von 1,2-Dicarbonsäuren in konjugiert ungesättigte Monocarbonsäuren», vgl. [1].
- 2) Vgl. auch die bereits erschienene Dissertation von F. Heinzer [2], sowie die demnächst erscheinende von M. Soukup [3].
- 3) Vgl. hierzu auch die inzwischen im Druck erschienenen Dissertationen von M. Petržilka [5], K. R. Lindner [6], P. Gygax [7] und A. Rüttimann [8].

innewohnen. Im Anschluss an diese Arbeiten stellten wir uns das Problem der Herstellung eines Vertreters des Strukturtyps der *syn-a*-Nitronyl-nitrosonium-Ionen **B**; dies im Hinblick auf die Vermutung, dass ein solches Ion - sofern es die beiden Sauerstoffzentren in *syn*-Anordnung aufweist - ein ähnliches Reaktivitätsspektrum wie Singulett-sauerstoff aufweisen müsste⁴⁾ und demzufolge - falls es in Form eines leicht handhabbaren Reagens zugänglich wäre - für die Lösung spezifischer Oxydationsprobleme von präparativem Interesse sein könnte.

Das Ziel der Herstellung eines solchen Reagens ist mit der Synthese des kristallinen, stabilen Radikals **2** zumindest grundsätzlich erreicht worden: Dieses Radikal erweist sich als das stabilste Glied der Redoxkette $3 \rightleftharpoons 2 \rightleftharpoons 4$ (Schema 2), und die Reaktionen des Nitrosonium-Kations **4** mit Substraten sind durch *in situ*-Oxydation von **2** leicht zugänglich. Die Erwartungen hinsichtlich einer möglichen Verwendbarkeit von **4** als spezifisches Oxydationsreagens wurden allerdings durch unsere experimentellen Erfahrungen nicht erfüllt: Zwar zeigt die Reaktivität von **4** gegenüber isoliert und konjugiert ungesättigten Kohlenwasserstoffen in der Tat interessante Parallelen zur Reaktivität des Singulett-sauerstoffs, doch ist das Ausmass der Abhängigkeit des konstitutionellen Reaktionsverlaufs von der Substrat-Detailstruktur derart, dass wir von einer systematischen Verfolgung des ursprünglichen Ziels Abstand nahmen. Unabhängig von dieser Zielsetzung verdienen nun aber unter den vorliegenden Ergebnissen zumindest zwei Aspekte ein eigenes Interesse: Zum einen die hohe Stabilität und die Struktur des Radikals **2**, das kraft der fixierten Anordnung seiner beiden Sauerstoffzentren ein zu chelierender Metallionkomplexierung geeignetes Ligandsystem enthält, und zum andern die Titelsubstanz dieser Mitteilung, die Amidinbase **1**. Diese ursprünglich nur als Zwischenprodukt der Herstellung von **4** angestrebte Verbindung erwies sich bei thematisch völlig anders liegenden Arbeiten in unserem Laboratorium überraschend oft als höchst willkommener Hilfsstoff, insbesondere als salzbildender

Schema 2

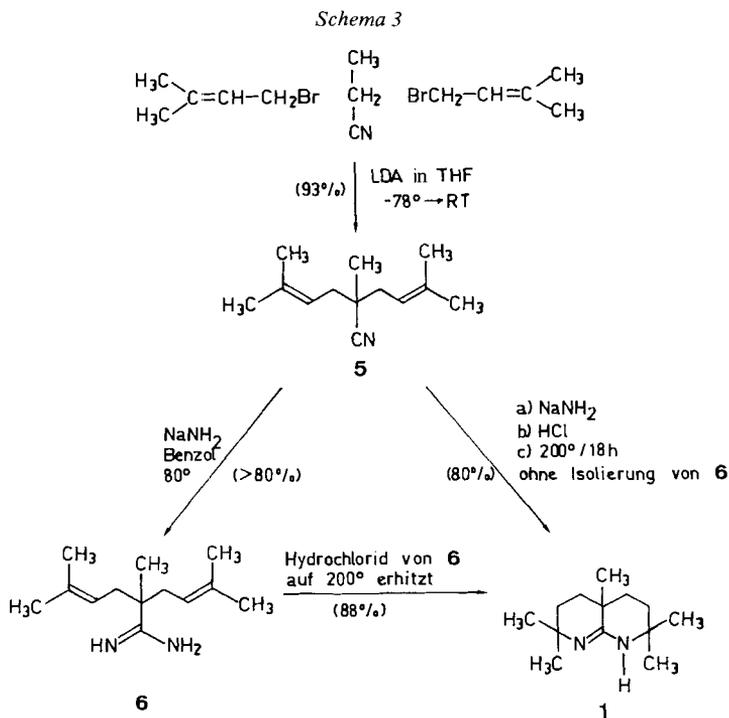


⁴⁾ 1,5-Dioxa-2,4-diazonia-1,3-pentadienat- π -system: suprafaciale [6+2]-Cycloaddition an Olefin-doppelbindungen formal verboten, suprafaciale [6+4]-Cycloaddition an konjugierte Diene formal erlaubt. Vgl. auch die Erwähnung des verwandten Strukturtyps der Nitroso-nitronen von Woodward & Hoffmann ([9], S. 89).

Partner von Carbonsäuren. Die vorliegende Mitteilung ist deshalb zunächst der Herstellung und den Eigenschaften dieser besonderen Amidinbase gewidmet und bringt darüberhinaus in kurz zusammenfassender Form Angaben über Befunde, die sich auf das stabile Radikal **2** sowie auf die erwähnte ursprüngliche Zielsetzung beziehen.

Das *Schema 3* fasst den Weg der **Herstellung der Amidinbase 1** zusammen. Propionitril wird in α -Stellung zur Nitrilgruppe mit Isoprenhydrobromid dialkyliert, die Nitrilgruppe durch Natriumamid in die Amidingruppe überführt und das Hydrochlorid des aliphatischen Amidins in einem Schritt thermisch zum bicyclischen Amidin(-hydrochlorid) cyclisiert. Alle Operationen sind zur Ausführung im (zumindest) 200-g-Maßstab geeignet und ergeben durchwegs ausgezeichnete Ausbeuten. Am aufwendigsten ist (infolge des hierzu nötigen Butyllithiums) die Stufe der Dialkylierung des Propionitrils unter Verwendung von Lithium-diisopropylamid (LDA) (vgl. [10]); Versuche, diesen Deprotonator durch das billigere Natriumamid (vgl. [11]) zu ersetzen, waren wenig erfolgreich. Bemerkenswert ist das Gelingen der Schlußstufe **6** \rightarrow **1**, handelt es sich hier doch um den seltenen Fall der direkten Aminierung einer isolierten Olefindoppelbindung.

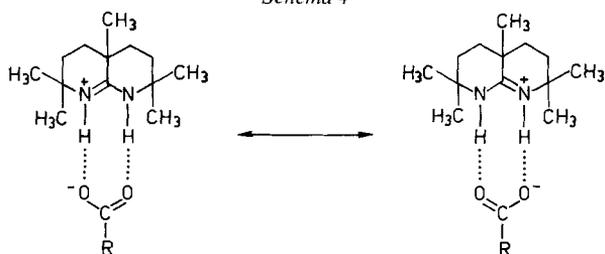
Der ursprünglichen Arbeitshypothese entsprechend könnte dieser Ringschluss dadurch zustande kommen, dass in der Schmelze des (aliphatischen bzw. monocyclischen) Amidiniumhydrochlorids trotz zweifellos geringer Chance eine Protonenübertragung von der Amidiniumgruppierung auf die Olefindoppelbindung stattfindet, worauf sich komplementär reaktive Zentren (tertiäres Carbeniumion und freie Amidin-gruppierung) intramolekular vereinigen. Die Notwendigkeit hoher Reaktions-



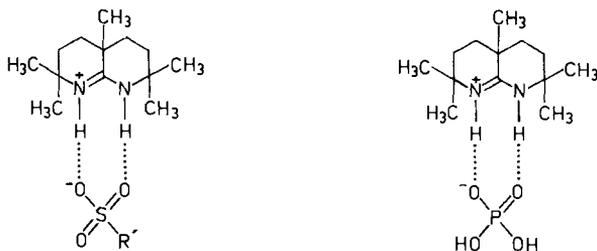
temperatur⁵⁾ und langer Reaktionsdauer könnte allerdings auch bedeuten, dass ungewöhnliche Schritte durchlaufen werden müssen, so z.B. externe Protonierung der Olefindoppelbindung des bereits schon positiv geladenen Amidinium-Ions und intramolekulare *N*-Alkylierung der doch wohl nur noch sehr schwach nukleophilen Amidiniumgruppe. Wir haben keine gezielten Untersuchungen zu dieser (zweifelloso schwierigen) mechanistischen Frage angestellt.

Die bicyclische Amidinbase **1** ist bei RT. eine farblose Flüssigkeit (Sdp. 65°/0,07 Torr; Smp. ca. 15°), die in den üblichen organischen Lösungsmitteln, in Hexan wie auch in Methanol, gut bis sehr gut löslich ist, jedoch nicht in Wasser; sie ist eine thermisch und gegenüber Luftsauerstoff stabile Verbindung; allerdings nimmt sie aus der Luft leicht Kohlendioxid auf (vgl. unten), und deshalb erfolgt ihre Aufbewahrung am besten unter Inertgas. Ihre Salze mit Mineralsäuren sind löslich in Wasser und meist auch in Methylenchlorid; durch Versetzen solcher wässriger Salzlösungen z. B. mit NaOH-Lösung kann die freie Amidinbase durch Extraktion mit Äther oder Hexan leicht zurückgewonnen werden. Der *pK*-Wert des korrespondierenden Amidinium-Ions dürfte über 12 liegen, jedenfalls kann man ¹H-NMR.-spektroskopisch eine praktisch vollständige Umprotonierung beobachten, wenn man in Deuteriochloroform äquivalente Mengen DBU-Hydrochlorid⁶⁾ und freie Amidinbase **1** zusammen löst. Das ¹H-NMR.-Spektrum der freien Base in CCl₄⁷⁾ bei RT. in ca. 0,2M Lösung deutet auf raschen (intra- oder intermoleku-

Schema 4



7a R=HO Smp. 122° (Zers.)
7b R=C₆H₅ 183°



7c R':OH Smp. 208°
7d R':C₆H₄(*p*)CH₃ Smp. 114°
7e Smp. 225°

⁵⁾ So z. B. fand bei 125° (unter sonst gleichen Bedingungen) keinerlei Cyclisierung statt.

⁶⁾ DBU = 1,8-Diaza-bicyclo[5.4.0]-7-undecen [12].

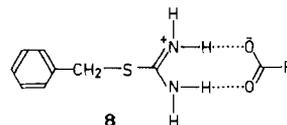
⁷⁾ Nimmt man das ¹H-NMR.-Spektrum von **1** in Deuteriochloroform auf (RT.), so beobachtet man innerhalb der Messzeit eine vollständige Deuterierung der (NH)-Gruppe von **1** durch CDCl₃.

laren) Protonentausch zwischen Amino- und Imino-Stickstoffzentren hin (drei CH_3 -Singulette im Intensitätsverhältnis 2:2:1).

Eine der hervorragenden und willkommenen **Eigenschaften der Amidinbase 1** ist ihre Fähigkeit, mit monobasischen bidentaten Säuren vom Typus der Carbonsäuren mit hoher Zuverlässigkeit kristallisierende, jedoch in organischen Lösungsmitteln (vor allem in Methylenchlorid) meist lösliche Salze zu bilden. Es ist nahelegend, dieses Verhalten mit der Möglichkeit zur zweifachen und symmetrischen Wasserstoffverbrückung der Salzpartner gemäss Formelbild 7 (Schema 4) sowohl im kristallinen wie auch im in unpolaren Lösungsmitteln gelösten Zustand in Zusammenhang zu bringen. Dieser Verbrückungstyp zweier komplementärer, bidentater Proton-Donator/Proton-Acceptor-Partner ist wohlbekannt⁸⁾; was indessen den vorliegenden Fall besonders auszeichnet, sind zum einen die Gerüstfixierte Parallelanordnung der beiden (NH)- σ -Bindungen, und zum andern die sterische Abschirmung des Wasserstoffbrückenbezirks auf der positiv geladenen Amidiniumseite durch die vier flankierenden Methylgruppen⁹⁾. Diese Faktoren dürften auf die Löslichkeit der Salze in unpolaren Lösungsmitteln und auf Wasserstoffverbrückungskonstanten in polaren Lösungsmitteln von besonderem Einfluss sein. Wir haben über die hieraus sich ergebenden Fragen bislang keine quantitativen Daten beschafft, sondern uns auf die präparativen Aspekte der Salzbildung beschränkt; hiervon sind im exper. Teil das (thermisch labile) Hydrogencarbonat **7a**, sowie das Benzoat **7b** beschrieben; auf weitere Beispiele werden wir in anderem Zusammenhang zurückkommen¹⁰⁾. Die Amidinbase **1**, in Methylenchlorid gelöst, extrahiert aus wässriger Lösung von Natriumhydrogensulfat die Schwefelsäure vollständig in die organische Phase; daraus lässt sich (nach Zusatz von Hexan) in guter Ausbeute das Amidinium-hydrogensulfat **7c** kristallisieren¹¹⁾. Analoges trifft für primäres bzw. sekundäres Natriumphosphat nicht zu; das in Methylenchlorid (ausnahmsweise!) schwer, jedoch in Wasser gut lösliche Amidinium-phosphat **7e** wird aus äquivalenten Mengen von Phosphorsäure und **1** in Methanol/Äther erhalten¹¹⁾. Interesse könnte die Möglichkeit verdienen, wasserlösliche Phosphorsäurediester, z. B. Nukleotide, mit Hilfe der Amidinbase **1** in organischen Lösungsmitteln löslicher zu machen.

8) Vgl. z. B. die früher sehr häufig verwendete Methode der Isolierung bzw. Charakterisierung von flüssigen Carbonsäuren durch die (meist sehr leicht kristallisierenden) S-Benzylthiuroniumsalze **8**.

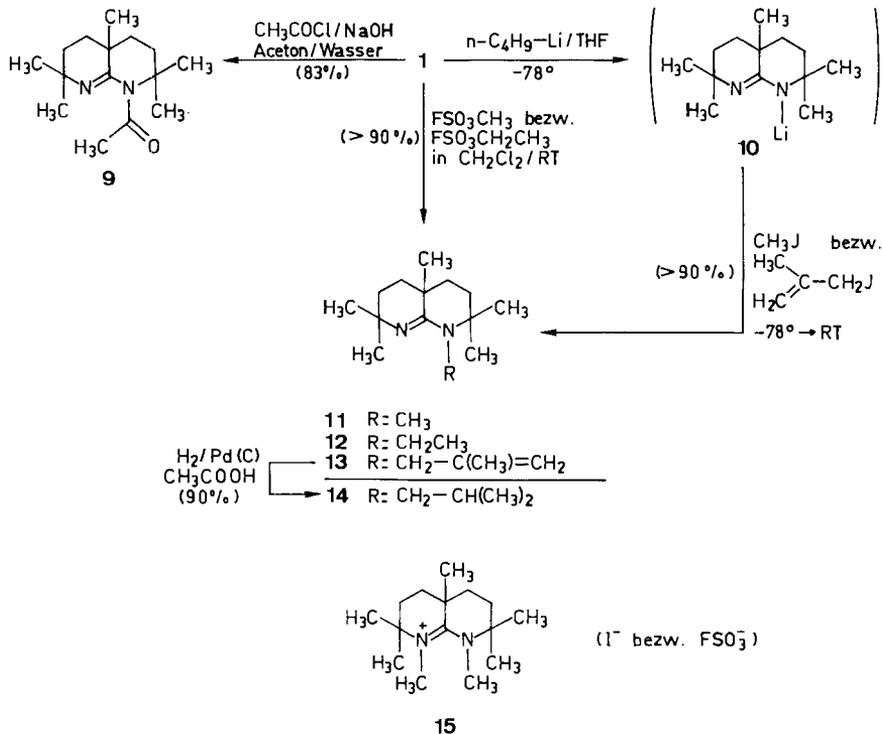
Als informationsreiche, u. a. röntgenstrukturanalytische Studie dieser Art Salzbildung, vgl. [13].



9) Dies war nicht ursprüngliche Absicht; die Einplanung der fünf Methylgruppen war im Hinblick auf die Herstellung eines möglichst stabilen α -Nitronyl-nitrosonium-Ions erfolgt (vgl. Fussnote 20). - Die nichtmethylierte Stammsubstanz von **1**, d. h. das 2,10-Diaza-bicyclo[4.4.0]-1-decen (= 1,2,3,4,4a,5,6,7-Octahydro-1,8-naphthyridin) ist ebenfalls bekannt [14]. Nach [14] ist sie leicht löslich in Wasser, Chloroform und Benzol, schwer in Äther, unlöslich in Petroläther.

10) U. a. kristalline Salze von **1** mit folgenden Carbonsäuren: *erythro*- und *threo*-(*E*)-5-Hydroxy-2-methyl-3-hexensäure [15a] (die beiden bei 134° bzw. 135° schmelzenden Salze dieser diastereomeren Carbonsäuren zeigen im Gemisch eine Smp.-Erniedrigung um 10°), *erythro/threo*-(*E, E*)-6-Hydroxy-2-methyl-3,5-octadiensäuren [15b], mehrere tricyclische Tosyloxy-acetalcarbonsäuren, die als Zwischenprodukte einer fragmentativen Makrolidsynthese dienen [15c].

11) Diese Versuche (vgl. auch exper. Teil) verdanken wir Dr. *Dorothee Felix*, organisch-chemisches Laboratorium der ETH Zürich.

Schema 5¹⁵⁾

Die Amidinbase **1** kann als Ausgangssubstanz der **Herstellung N-alkylierter Amidine** dienen, die der Gruppe der sterisch hochgehinderten neutralen Stickstoffbasen [16] angehören (vgl. *Schema 5*). Bei der Ausgangsbasis selbst ist die sterische Behinderung noch nicht sehr ausgeprägt; so lässt sich **1** unter klassischen Acylierungsbedingungen ohne weiters zu **9**¹²⁾ acetylieren, und das durch Umsetzung mit Butyllithium sich bildende Lithiumsalz **10**¹³⁾ wird mit Methyljodid bei RT. glatt zu **11** N-methyliert. Einfacher und ebenfalls praktisch quantitativ entstand **11** durch direkte Umsetzung der freien Base **1** mit Fluorsulfonsäuremylester [17]. Auf analoge Art liess sich die N-äthylierte Base **12** gewinnen, das entsprechende N-Isopropyl-derivat jedoch nicht mehr. Die Herstellung der N-Isobutyl-Base **14** gelang auf dem Umweg der Alkylierung des Lithium-amidinats **10** mit Methyljodid und anschliessender katalytischer Hydrierung¹⁴⁾.

12) Dieses gegenüber **1** entsymmetrisierte Derivat hat spektroskopische Eigenschaften, die für den Strukturmachweis aussagekräftiger sind als jene von **1** (vgl. exper. Teil); **9** wurde ursprünglich zum Zwecke der Strukturbestätigung von **1** hergestellt.

13) Das Lithium-amidinat **10** kann als Deprotonator verwendet werden und gegenüber dem gebräuchlichen LDA (Lithium-diisopropylamid) unter Umständen Vorteile bieten (Löslichkeit? Selektivität? Deprotonierungsgeschwindigkeit?); über einen solchen Fall vgl. [1].

14) Versuche zur Alkylierung von **10** mit Isobutyljodid ergaben hauptsächlich den Reaktand **1** zurück [3].

15) Über die alkylierende Fixierung der Amidinbase **1** auf Chlormethyl-polystyrol vgl. exper. Teil.

Tabelle. *Reaktivität der N-Alkyl-amidine 11, 12 und 14 gegenüber Alkylierungsmitteln* [3]

	R	CH ₃ I ^{a)} in CD ₃ CN, RT. 24 Std. 92 Std.		FSO ₃ CH ₃ ^{b)} in CH ₂ Cl ₂ , RT. ca. 16 Std.	FSO ₃ CH ₂ CH ₃ ^{c)} in CH ₂ Cl ₂ , RT. ca. 16 Std.
11	CH ₃	10%	45%	88%	-
12	CH ₂ CH ₃	0%	15%	70%	6%
14	CH ₂ -CH(CH ₃) ₂	0%	0%	63%	0%

- a) ¹H-NMR.-Experimente bei RT., Substratkonzentration ca. 0,2M, 10facher Überschuss an Methyljodid. Umsatz-Prozente aus rel. Intensität des *N*-Methyliminium-Singulets (± ca. 5%).
 b) Präparative Experimente (vgl. exper. Teil); 1,5 Mol-Äquiv. Alkylierungsmittel; Ausbeuten an kristallin isolierten Salzen.
 c) Präparative Experimente mit 10fachem Überschuss an Äthylfluorsulfonat [18]. Substratkonzentrationen 0,1M. Aus **12**: Ausbeute an isoliertem Salz (87% **12** zurückgewonnen).

Das Ausmass der sterischen Hinderung der *N*-Alkyl-amidine **11**, **12** und **14** kommt durch die in der Tabelle zusammengefassten Befunde zum Ausdruck. Das *N*-Methyl-amidin **11** wird durch überschüssiges Methyljodid in Acetonitril bei RT. nur noch sehr langsam (zu **15**) weiter alkyliert, das *N*-Äthylderivat **12** kaum, das *N*-Isobutylderivat **14** überhaupt nicht mehr. Letzteres blieb auch gegenüber Fluorsulfonsäureäthylester in Methylenchlorid inert, während offenbar keines der drei Amidine der Methylierung durch Fluorsulfonsäuremethylester zu widerstehen vermag. Die drei *N*-Alkyl-amidine **11**, **12** und **14** bereichern die bereits existierende Palette der sterisch gehinderten neutralen Stickstoffbasen [16] um das Strukturelement der im Vergleich zu gesättigten Trialkylaminen im Prinzip stärker basischen Amidingruppe¹⁵⁾.

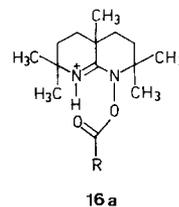
Das *Schema 6* informiert zusammenfassend über die **Herstellung des N¹-Oxidomidin-N²-oxyl-Radikals 2** aus der Amidinbase **1**. Benzoylperoxid¹⁶⁾ überführt zwei Mol-Äquiv. **1** glatt in ein (1:1)-Gemisch des *N*-Benzoyloxy-amidins **16** und des Amidin-benzoats **7b**. Letzteres kann von **16** durch Kristallisation leicht abgetrennt werden und liefert mit NaOH-Lösung den Reaktand **1** zurück. Das Reaktionsprodukt **16** wird am besten roh weiterverarbeitet¹⁷⁾, und zwar am einfachsten durch Methanolyse in Äther/Methanol. Die Leichtigkeit, mit der **16** durch kurzen Kontakt mit Methanol bei RT. in das freie Amidin-N²-oxid **17** nebst Benzoessäuremethylester übergeht, ist bemerkenswert und weist die Carbonsäureester des *N*-Hydroxyamidins (bzw. Amidin-*N*-oxids) **17** als stark «aktivierte» Ester aus¹⁸⁾.

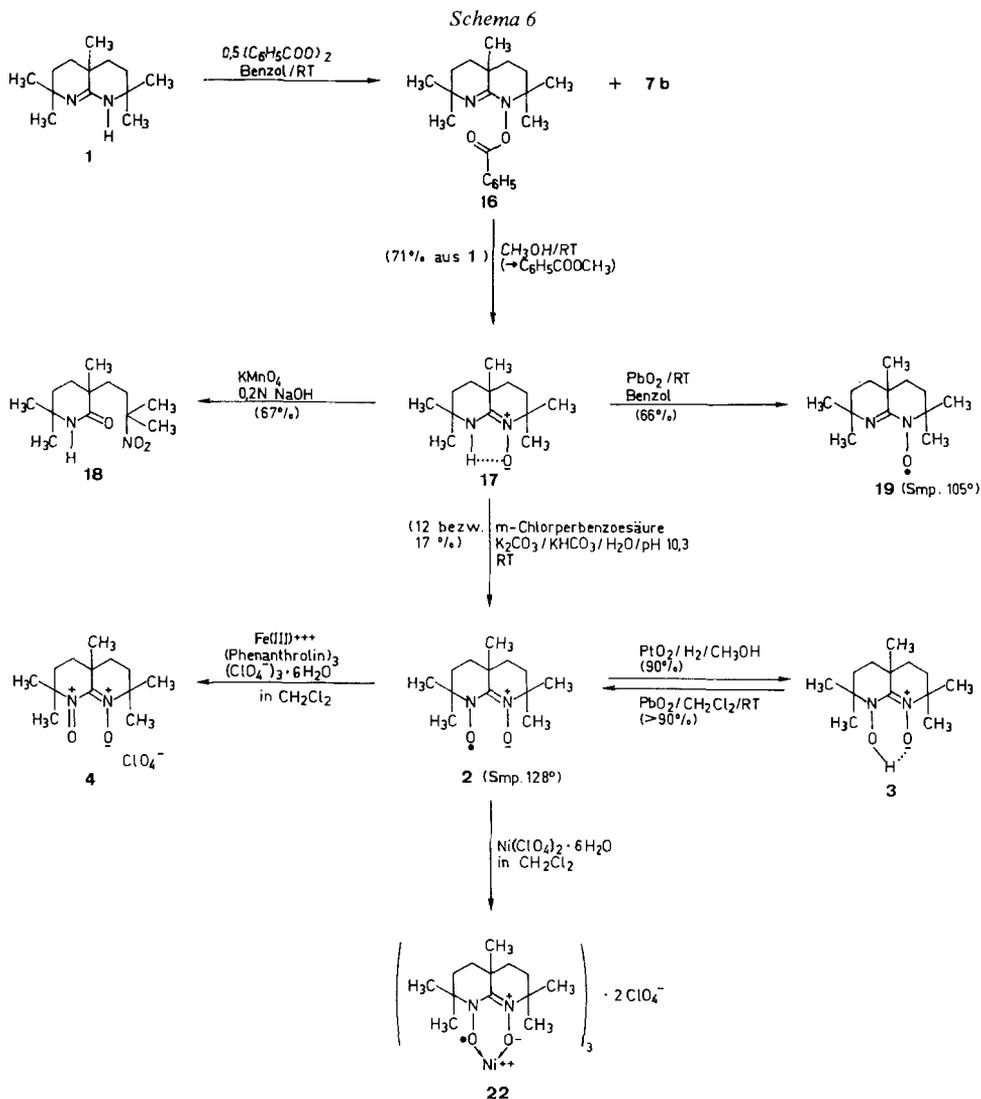
¹⁶⁾ Vgl. die von *Zinner* [19] beschriebene Methode zur Herstellung von Hydroxylaminen.

¹⁷⁾ Zur Isolierung und Charakterisierung von **16** vgl. exper. Teil.

¹⁸⁾ Das System bietet zudem die Möglichkeit einer Zusatzaktivierung durch *N*-Protonierung im Sinne des Formelbildes **16a**.

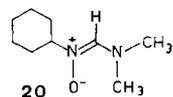
Orientierende Versuche haben gezeigt, dass das Amino-nitron **17** als wirksamer Vermittler der Veresterung von Carbonsäuren mit Alkoholen durch Dicyclohexylcarbodiimid in Methylenchlorid verwendbar ist (näheres vgl. [3], Teil B). Ähnlich wie *N*-Hydroxysuccinimid [20] oder *N*-Hydroxybenzotriazol [21] usw. könnte die Verbindung **17** auch für die Knüpfung der Peptidbindung von Interesse sein.



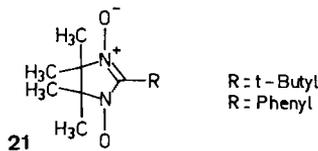


Die Formulierung des Methanolyseprodukts **17** als intern wasserstoffverbrücktes Amino-nitron wird versuchsweise vorgenommen, stützt sich jedoch auf die einzeln auftretende und von der Konzentration unabhängige (NH/OH)-Stretschwingungsbande bei 3270 cm^{-1} im IR.-Spektrum sowie auf die Ähnlichkeit des UV.-Absorptionsspektrums ($\lambda_{\text{max}} = 250 \text{ nm}$, $\epsilon = 9750$) mit jenem des *N*-Cyclohexylnitrons von *N,N*-Dimethylformamid¹⁹⁾ (vgl. Formelbild **20** in dieser Fussnote).

¹⁹⁾ Diese aus *N*-Cyclohexylhydroxylamin und DMF-dimethylacetal leicht zugängliche Verbindung ist in [2] beschrieben (Smp. 132° , $\lambda_{\text{max}} = 260 \text{ nm}$, $\epsilon = 11200$ in Äthanol). Über analoge Tautomerieprobleme vgl. z. B. [22] und [23b].



Die Einführung eines zweiten Sauerstoffatoms in das Amidin- N^1 -oxid **17** erwies sich als unerwartet schwierig. *Ullman et al.* [23] hatten in ihren wegweisenden Arbeiten über die N^1 -Oxido-amidin- N^2 -oxyl-Radikale des Typs **21** gefunden, dass entsprechende Aminonitrone durch Oxydation mit Wasserstoffperoxid/Phosphorwolframsäure oder mit *m*-Chlorperbenzoesäure in Methylenchlorid Radikale von ähnlichem Typ ergeben [23 a, b]. Beide Behandlungen waren in unserem Fall erfolglos; erstere liess **17** unverändert, und letztere erzeugte aus **17** (nebst Reaktand) ein Gemisch des Nitrolactams **18** und des Imidin- N^1 -oxyls **19**. Jede dieser Verbindungen konnte unter geeigneten Oxydationsbedingungen als Hauptprodukt erhalten werden; das Nitrolactam **18** bei Oxydation von **17** mit Kaliumpermanganat in basisch-wässriger Lösung, und das kristalline Radikal **19** bei Oxydation von **17** mit Bleidioxid (über dessen Eigenschaften vgl. exper. Teil).



Aus einer eingehenden Suche (vgl. [2]) mit zahlreichen Oxydationsmitteln (Sauerstoff, Peroxide, Ozonide, Persäuren) gingen schlussendlich Reaktionsbedingungen hervor, nach denen die Herstellung kristalliner Proben des Radikals **2** zwar nicht in guter Ausbeute, so doch gut reproduzierbar gelingt: Man oxydiert eine 0,05 M Lösung des Amidin- N^2 -oxids **17** in wässriger Kaliumhydrogencarbonat/Carbonat-Pufferlösung bei pH 10,3 mit 2 Mol-Äquiv. *m*-Chlorperbenzoesäure bei 20° während 30 Minuten. Reaktionstemperatur und Reaktionsdauer sind kritisch: es kommt vor allem darauf an, dass die Reaktion im optimalen Zeitpunkt (durch NaOH) gestoppt wird. Voraussetzung für die Isolierbarkeit des freien Radikals ist dessen Erzeugung in nicht-saurer Lösung; obwohl wasserlöslich, kann es einer wässrig alkalischen Lösung durch Methylenchlorid entzogen werden. Es kristallisiert aus Äther in langen, prächtig blauen Nadeln, die bei 128° schmelzen. Einmal in kristallinem Zustand, ist es bemerkenswert stabil, d. h. im Dunkeln bei -20° anscheinend unbeschränkt haltbar. Für diese Stabilität mitverantwortlich sind zweifellos die fünf Methylgruppen, die alle drei disproportionierungsanfälligen α -Stellungen der Amidin-Gruppierung blockieren²⁰⁾; dies gilt übrigens auch für den von *Ullman et al.* [23] erstmals synthetisierten Vertreter dieses Strukturtyps²¹⁾ (vgl. Formelbild **21**). Die im exper. Teil detailliert wiedergegebenen spektroskopischen, analytischen und magnetischen Daten des Radikals (vgl. dort auch die Abbildung des IR-, UV- und ESR.²²⁾-Spektrums) lassen an der Strukturzuordnung **2** keine Zweifel offen. Durch

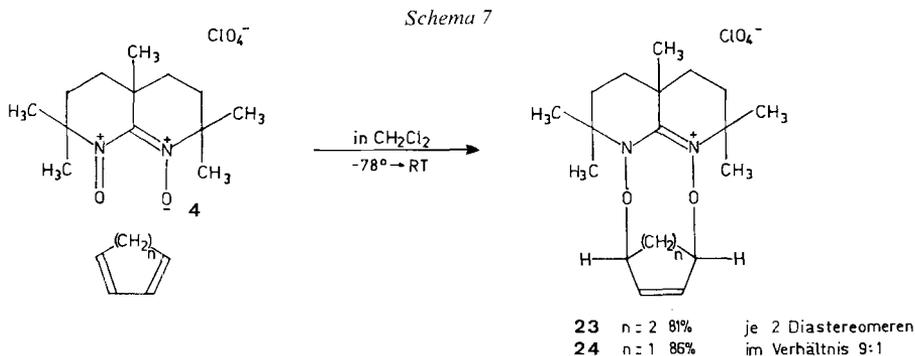
²⁰⁾ Gescheitert waren alle unsere anfänglichen Versuche, ausgehend von der leicht zugänglichen Verbindung **20** (Fussnote 19) das einfache *N,N*-Dicyclohexyl-nitronyl-nitroxid herzustellen (vgl. Diskussion in [2]).

²¹⁾ Für eine Röntgenstrukturanalyse des *Ullman*'schen Nitroxids **21** (R = Phenyl), vgl. [24]. Von dem nicht in Substanz isolierten (offenbar recht instabilen) *N,N*-Di-*t*-butyl-formamidinyl-*N,N'*-dioxid ist von *Aurich & Höhle* [26] ein ESR.-Spektrum angegeben worden.

²²⁾ Die sachgerechte Durchführung dieser Messungen verdanken wir den Herren Dr. *B. Kräutler* (Voltammetrie) und *B. Jaun* (ESR.).

katalytische Reduktion entsteht glatt das farblose, kristalline N^1 -Hydroxy-amidin- N^2 -oxid **3**, daraus durch Rückoxydation mit Bleidioxid ebenso sauber wieder das Ausgangsradikal. Die Isolierung eines kristallinen Salzes des Kations **4** ist nicht gelungen; doch ist die Auffassung experimentell gut belegt (vgl. unten), dass durch Oxydation von **2** mit dem Tris-phenanthrolin-eisen(III)-triperchlorat-Komplex in Methylchlorid Lösungen entstehen, in denen das Perchlorat des Nitrosoniumions **4** in hoher Ausbeute enthalten ist. Die durch cyclische Voltammetrie²²⁾ ermittelten Potentiale der (einelektronigen) elektrochemischen Oxydation bzw. Reduktion des Radikals **2** sind im exper. Teil angegeben.

Besonderes Interesse verlangt das Radikal **2** durch seine strukturell vorgegebene Möglichkeit, Chelatkomplexe mit Metallionen zu bilden. Einen experimentellen Nachweis der leichten Bildung solcher Komplexe haben wir zwecks Illustration für den Fall des Nickel(II)-Ions erbracht. Der Komplex **22** entsteht durch Zusammengeben von **2** und Hexaaquonickel(II)-diperchlorat in Methylchlorid und lässt sich in Form braun-schwarzer Kristalle in hoher Ausbeute isolieren. Die Zusammensetzung des Kristallisates $Ni(\text{Ligand})_3(\text{ClO}_4)_2$ ist den Werten der Verbrennungsanalyse zu entnehmen und wird in interessanter Weise durch die magnetischen Eigenschaften bestätigt: Das $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch [25] bestimmte magnetische Moment in Methylchlorid beträgt 1,67 Bohr'sche Magnetons (B.M.) entsprechend *einem einzigen* ungepaarten Elektron²³⁾; dieser Wert zeigt eine Spinkopplung der Liganden *via* das Nickel-Ion an. UV-, IR- und ESR.-spektroskopische Daten des Komplexes finden sich im exper. Teil. Eine sachgerechte vergleichende Analyse dieser Daten ist nicht vorgenommen worden; von kompetenterer Seite durchgeführt und auf Komplexe des Radikals mit anderen Metallionen ausgedehnt, würde sich eine solche wohl lohnen.



Mit den aus **2** durch Oxydation mit Eisen(III)-tris(phenanthrolin)-triperchlorat leicht zugänglichen **Lösungen des Nitrosonium-Ions 4** (vgl. oben) ist in einer Reihe von Versuchen das Verhalten gegenüber konjugierten Dienen und isolierten Olefinsdoppelbindungen geprüft worden. Im *Schema 7* wird unter den erhaltenen Resultaten jenes dargestellt, das die Verwandtschaft zum Singulett-Sauerstoff am deutlichsten zeigt, nämlich die bereits bei tiefer Temperatur und in hohen Ausbeuten verlau-

²³⁾ Ein Komplex des (d^8)-Nickel(II)-Ions, mit einer geraden Zahl von Liganden **2**, müsste null, zwei oder vier ungepaarte Elektronen aufweisen.

fende [4 + 6]-Cycloaddition von **4** an 1,3-Cyclohexadien und Cyclopentadien. Anthracen reagiert mit **4** analog, jedoch bereits in reversibler Weise, Naphthalin verhält sich inert. Bei transoiden aliphatischen Dienen scheint der konstitutionelle Verlauf einer α, δ -Addition nicht unbedingte Regel zu sein: 2,4-Hexadien ergab ein Gemisch von α, δ - und α, β -Addukt. Das Verhalten von **4** gegenüber isolierten Olefindoppelbindungen²⁴⁾ ist uneinheitlich: α -Pinen und (*E*)-5-Decen reagierten zur Hauptsache unter [2 + 6]-Cycloaddition, 1-Methyl-1-cyclohexen ergab (bei Nachbehandlung mit Triäthylamin) ein Gemisch von 2- bzw. 3-Methyl-2-cyclohexen-1-on; diese Art der allylischen Oxydation war auch die Hauptreaktion mit Δ^5 -Androstenol-3-on-17-acetat (in Stellung 7) sowie bei der Umsetzung von **4** mit *p*-Xylol (\rightarrow *p*-Tolylsäure). Im exper. Teil sind die beiden im *Schema 7* formulierten Cycloadditionen beschrieben; experimentelle Angaben über alle übrigen hier erwähnten Reaktionen von **4** sowie eine Diskussion der Ergebnisse finden sich in [2].

Aufgrund der bisherigen Befunde über die Amidinbase **1** und ihre Derivate scheinen weiterführende Fragestellungen in verschiedenen Richtungen möglich. Dies ist mit ein Grund für die hier erfolgte Zusammenfassung dieser Befunde, obwohl mehreren von ihnen die wünschbare Vollständigkeit in Durchführung und Auswertung der zugehörigen Experimente fehlt.

Wir danken Herrn Dr. Engelbert Zass für seine wertvolle Mithilfe bei der Abfassung des Manuskripts. Den Herren Dr. Robert K. Müller und Stephan Baumberger verdanken wir die Herstellung einer beträchtlichen Vorratsmenge der Amidinbase. M.S. dankt der J.-R. Geigy Jubiläumsstiftung für ein Doktorandenstipendium.

Experimenteller Teil²⁵⁾

Zu Schema 3. - 5-Cyan-2,5,8-trimethyl-nona-2,7-dien (**5**). In einem 6-l-Dreihalskolben, versehen mit mechanischem Rührer, Tieftemperaturthermometer und Tropftrichter, wurde unter N₂ eine Lösung von ca. 2,1 mol Butyllithium in 1,5 l Äther²⁶⁾ mit 1,5 l THF verdünnt, auf -70° abgekühlt, unterhalb -50° mit 202 g (283 ml; 2,0 mol) Diisopropylamin (*Fluka, puriss.*, frisch dest.) tropfenweise versetzt und der resultierenden klaren Lösung innert ca. 30 Min. 55,0 g (1,0 mol) Propionitril (*Fluka, purum*, frisch dest.) zugegeben, wobei die Temperatur nie über -60° anstieg. Nach 30 Min. Rühren bei -70° (Innentemperatur) wurden innert ca. 30 Min. 300 g (2,0 mol) Isoprenhydrobromid²⁷⁾ zugetropft, wobei

²⁴⁾ Alle hier erwähnten Befunde beziehen sich auf die Umsetzung von **4** in Methylenchlorid zwischen -78° und RT.

²⁵⁾ Abkürzungen: DC. Dünnschichtchromatographie; RT. Raumtemperatur; RV. Rotationsverdampfer; HV. Hochvakuum; MC. Methylenchlorid. - Lösungsmittel und Reagentien: Alox: Aluminiumoxid *Woelm* basisch, Akt. I; Benzol: *Merck* p.a.; Kaliumcarbonat: *Merck* p.a., wasserfrei; Methanol: *Fluka, puriss.* p.a.; Methylenchlorid (MC): über Sikkon (Calciumsulfat, wasserfrei, *Fluka*) dest., vor Gebrauch durch Alox filtriert; THF: über Lithiumaluminiumhydrid dest., vor Gebrauch durch Alox filtriert; DC.: Folien Aluminiumoxid F₂₅₄ neutral, 0,2 mm Schichtdicke (*Merck*) und Fertigplatten Kieselgel 60 F₂₅₄, Schichtdicke 0,25 mm (*Merck*). - UV./VIS.-Spektren: in Äthanol, wenn nichts anderes angegeben, Angabe: nm (ϵ); IR.-Spektren: in Chloroform, wenn nichts anderes erwähnt (Konzentration), Angabe in cm⁻¹, *s*=stark, *m*=mittel, *w*=schwach, *sh*=Schulter; ¹H- und ¹³C-NMR.-Spektren: in Deuteriochloroform, wenn nichts anderes erwähnt, Angaben in ppm, bezogen auf δ (TMS)=0; *s, d, t, qa, m*=Singulett usw., *br.*=breit, Kopplungskonstanten *J* in Hz; Massenspektren (MS.): Direkteinlass, Zuführungstemperatur jeweils angegeben. Smp. nicht korrigiert und im offenen Röhrchen bestimmt.

²⁶⁾ *Fluka, puriss.*, vor Gebrauch durch Alox filtriert.

²⁷⁾ Hergestellt nach *Kaufmann* [27], 2mal dest.; Sdp. 68°/95 Torr, n_D^{25} 1,4881; IR.- und ¹H-NMR.-Daten, s. [2], S. 62.

die Temperatur des Gemisches unter -50° gehalten wurde. Nach 1,5 Std. Rühren bei -70° und 1 Std. bei RT. wurde das Gemisch mit Eis versetzt und mit ca. 1 l 10proz. Schwefelsäure geschüttelt. Die organische Phase wurde abgetrennt, die Wasserphase noch 3mal mit je 500 ml Äther extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit 200 ml ges. KHCO_3 -Lösung und mit 200 ml ges. NaCl -Lösung gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet: das ölige Rohprodukt (200,0 g) wurde bei 0,05 Torr über eine 20-cm-*Vigreux*-Kolonne destilliert: nach einem Vorlauf von 1,2 g gingen bei $78-80^{\circ}$ 179,0 g (93% bez. auf Propionitril) eines farblosen wohlriechenden Öles über, das sich gas-chromatographisch (10% Apiezon L, 190° , Retentionszeit 9,6 Min.) als zu 99% einheitlich erwies. IR.- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum entsprachen (nebst einer geringfügigen, zusätzlichen IR.-Bande bei 1700 cm^{-1}) den Spektren von analysenreinem Material (1mal dest.), das aus einem analog durchgeführten Ansatz stammte. Sdp. $80^{\circ}/0,05\text{ Torr}$. - n_D^{20} 1,4658. - DC. (Kieselgel, Hexan/Äther 9:1): Rf 0,65. - IR. (10%); abgebildet in [2], S. 64): 2980s, 2940s, 2920s, 2860m, 2235m, 1670w, 1450m, 1385m, 1375m, 1110w, 1085w, 980w, 840w. - $^1\text{H-NMR}$. (abgebildet in [2], S. 65): 1,28 (s/3 H/ H_3C); 1,68/1,80 (2s/je 6 H/4 H_3C); 2,0-2,5 (A/B-Teil/4 H/2 H_2C); 5,1-5,4 (X-Teil/2 H/2 HC). - $^{13}\text{C-NMR}$. (abgebildet in [2], S. 65): 18,1 (qa); 23,6 (qa); 25,9 (qa); 37,4 (t); 37,7 (s); 118,4 (d); 124,2 (s/CN); 136,1 (s). - MS. (200°): 191 (M^+ , 9), 176 (6), 148 (6), 124 (5), 123 (6), 122 (6), 121 (5), 109 (11), 108 (18), 106 (5), 81 (5), 70 (8), 69 (100) usw.

$\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{N}$ (191,32) Ber. C 81,61 H 11,06 N 7,32% Gef. C 81,36 H 11,06 N 7,27%

5-*Amidino*-2,5,8-*trimethyl-nona*-2,7-*dien* (6). 180,0 g (0,942 mol) 5 wurden in einem 2-l-Rundkolben in 700 ml Benzol gelöst und bei RT. mit 280 ml einer 50proz. Natriumamid-Suspension in Toluol (ca. 3,2 mol; *Fluka, purum*, vor Entnahme gut geschüttelt) unter Rückfluss gekocht, bis im DC. kein Reaktand mehr sichtbar war (ca. 9 Std.). Das abgekühlte Gemisch wurde unter kräftigem Rühren vorsichtig mit Eisstücken zersetzt (bis sich kein Ammoniak mehr entwickelte). Dann wurde die Benzolphase abgetrennt, die stark basische (pH 10) Wasserphase 2mal mit je 500 ml Äther extrahiert und die vereinigten organischen Phasen 3mal mit je 500 ml 2N H_2SO_4 extrahiert. Die vereinigten, sauren Wasserphasen wurden unter Kühlung und gutem Rühren mit ca. 150 g (~ 4 mol) Natriumhydroxid versetzt, bis sich die freie Base praktisch vollständig als braunes Öl abgeschieden hatte (pH der Wasserphase > 10). Das Öl wurde abgetrennt, die Wasserphase noch 2mal mit je 500 ml Äther ausgeschüttelt, die Ätherextrakte mit dem abgetrennten Öl vereinigt und mit pulv. K_2CO_3 getrocknet. Filtration und Einengen im RV. lieferte 190,0 g bei RT. festwerdendes 6 (97% Rohausbeute). Dieses Material wurde direkt für die nächste Stufe eingesetzt (vgl. unten). - *Charakterisierung von 6*. In einem analog durchgeführten Ansatz wurden aus 20,08 g (0,105 mol) 5, 20,88 g rohes 6 (96%) erhalten, das bei 0,07 Torr über eine 20-cm-*Vigreux*-Kolonne destilliert wurde. Nach 0,95 g Vorlauf wurden 17,38 g (80%; Verluste infolge hoher Viskosität von 6) in der Vorlage festwerdendes 6 (Siedebereich $125-129^{\circ}$) erhalten: Smp. $49-52^{\circ}$. - Sdp. $125^{\circ}/0,07\text{ Torr}$. - IR. (%); abgebildet in [2], S. 67): 3525m, 3420m, 3350w, 2970s, 2930s, 2860m, 2730w, 2490w, 1630s, 1580m, 1450m, 1400m, 1385m, 1375m, 1140m, 660m. - $^1\text{H-NMR}$. (CCl_4 ; vgl. Fussnote 7); abgebildet in [2], S. 68): 1,02 (s/3 H/ H_3C); 1,63/1,74 (2s/je 6 H/4 H_3C); 1,8-2,4 (doublettoider A/B-Teil/4 H/2 H_2C); 4,9-5,2 (triplettoider X-Teil/2 H/2 HC); 5,49 (s/*Amidin-NH* $^+$); Fremdsignale bei 1,06 und 4,63 (Verunreinigung?). - MS. (200°): 208 (M^+ , 4), 193 (31), 140 (12), 139 (47), 123 (16), 122 (14), 109 (13), 108 (18), 72 (13), 70 (11), 69 (100) usw.

$\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{N}_2$ (208,35) Ber. C 74,96 H 11,61 N 13,45% Gef. C 74,73 H 11,43 N 13,35%

3,3,6,9,9-*Pentamethyl-2,10-diaza-bicyclo*[4.4.0]-1-*decen* (1). 190,0 g (0,914 mol) undestilliertes 6 wurden in 500 ml MC gelöst. Über die auf 0° gekühlte Lösung wurde trockenes HCl -Gas geleitet, bis pH-Wert 4 erreicht wurde (Indikatorpapier). Die klar gebliebene Lösung wurde im RV. eingedampft und das zurückbleibende 6 $\cdot \text{HCl}$ im HV. bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. (Bei grossen Ansätzen liess sich so nicht alles überschüssige, eingeschlossene HCl entfernen, was das weitere Vorgehen jedoch nicht störte). Das trockene, stark hygroskopische Hydrochlorid wurde in einem mit einem CaCl_2 -Rohr versehenen 1-l-Rundkolben auf 200° erhitzt, wobei es sich langsam braun-schwarz färbte. Nach ca. 30 Min. ist alles überschüssige HCl ausgetrieben und der Kolben wurde mit einem Stopfen verschlossen und weitere 18 Std. auf 200° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der erstarrte, braun-schwarze Kolbeninhalt in 1 l Wasser gelöst und mit 500 ml 2N H_2SO_4 angesäuert. Die saure Wasserphase wurde 2mal mit je 100 ml Äther gewaschen und deren pH vorsichtig unter Rühren und Kühlen mit ca. 100 g Natriumhydroxid auf > 10 gebracht (Indikatorpapier). Die dabei sich als braunes Öl abscheidende freie Base wurde von der Wasserphase getrennt. Diese wurde noch 2mal mit je 500 ml Äther extrahiert, die Ätherextrakte mit dem abgetrennten Öl vereinigt und mit K_2CO_3 getrocknet. Eindampfen im RV. ergab

190 g viskoses Öl, das über eine *Vigreux*-Kolonnen bei 0,05 Torr nach 3,8 g Vorlauf 156,6 **1** als farbloses, viskoses Öl lieferte (Siedebereich 60–67°). Die Ausbeute betrug 80%²⁸⁾ (bez. auf **5**). Dieses Material war IR- und NMR-spektroskopisch identisch mit analysenreinem **1**. Smp. ~15°; Sdp. 65°/0,07 Torr, n_D^{25} 1,4840, pK^* (MCS)²⁹⁾ > 11 (geschätzter Wert, da Messgrenze erreicht; Titration von **1**·HCl mit Tetramethyl-ammoniumhydroxid). – UV./VIS.: λ_{max} = 219 (11600). – IR. (7,5%; s. Fig. 1): 3660w, 3350w, 2970s, 2930s, 2860s, 2500w, 1630s, 1475m/sh, 1460 m, 1415w, 1385s, 1375m, 1365m, 1360m, 1335m, 1325m, 1250m, 1235m, 1180m, 1150s, 1130m, 1065w, 1000w, 875w, 840w, 655m, 630w; Immoniumbande bei 2500 cm^{-1} vermutlich infolge Protonierung durch Chloroform, vgl. dazu Fussnote 7). – ¹H-NMR. (CCl₄⁷⁾; s. Fig. 2): 1,08/1,13 (2s/je 6 H/je 2 H₃C); 1,19 (s/3 H/H₃C); 1,2–2,0 (Signalhaufen/8 H); 3,38 (s/NH), Signal verschwindet bei Zugabe von D₂O und in Deuteriochloroform als Lösungsmittel⁷⁾. – MS. (200°): 209 (4), 208 (M⁺, 25), 194 (25), 193 (100) usw.

C₁₃H₂₄N₂ (208,35) Ber. C 74,96 H 11,61 N 13,45% Gef. C 74,83 H 11,53 N 13,47%

Das Amidin **1** erstarrt bei Aufbewahrung im Kühlschrank (+4°) und muss, da es begierig Kohlendioxid aus der Luft aufnimmt, unter Stickstoff aufbewahrt werden. – Die Base **1** ist auch kommerziell erhältlich (*Fluka AG*, Buchs).

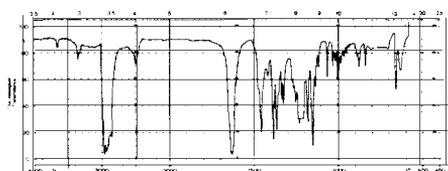


Fig. 1. IR-Spektrum von **1** in CHCl₃

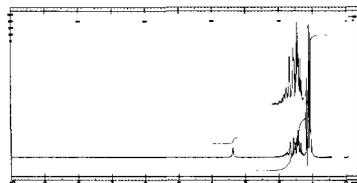


Fig. 2. ¹H-NMR-Spektrum von **1** in CCl₄

1·HCl. 832 mg (4,0 mmol) **1** wurden in 25 ml MC gelöst und 2mal mit je 50 ml 1N HCl geschüttelt. Die Wasserphasen wurden nochmals mit 25 ml MC extrahiert, die organischen Phasen vereinigt, durch Watte filtriert und im RV. eingedampft: 862 mg (88%) MC-lösliches, kristallines **1**·HCl. Zur Analyse wurde noch 2mal aus CH₂Cl₂/Äther bei 0° umkristallisiert und 15 Std. (HV./RT.) getrocknet. Smp. 195–196°. – IR. (5%): 3290w, 3190m, 3110m, 3050m, 2970s, 2870m/sh, 2450w, 1645s, 1585m, 1465m, 1395m, 1380m, 1375m, 1330m, 1245m, 1185m, 1150s, 860w, 660m. – ¹H-NMR.: 1,34/1,36 (2s/total 9 H/3 H₃C); 1,42 (s/6 H/2 H₃C); 1,6–2,3 (Signalhaufen/8 H); 9,78 (s, br./2 H/NH).

C₁₃H₂₅ClN₂ Ber. C 63,78 H 10,29 N 11,44 Cl 14,49%
(244,81) Gef. „ 63,70 „ 10,37 „ 11,16 „ 14,39%

Zu Schema 4. – *Hydrogencarbonat 7a*. Die Lösung von 208 mg (1,0 mmol) **1** in 5 ml mit Kohlendioxid gesättigtem Wasser wurde nach 2 Min. 3mal mit je 50 ml MC extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Kaliumcarbonat getrocknet und im RV. bei RT. eingedampft: 229 mg (85%) farblose Kristalle **7a** (thermisch labil, Smp. ~122–125°, Zers.). – IR. (KBr-Pressling, ~0,3%): 3440w, 3250w, 3090m, 2970s, 2930s, 2870s, 2820s, 2790s, 2650s, 1665s, 1575m, 1490w, 1470s, 1455m, 1400s, 1380s, 1370s, 1330s, 1280w, 1260w, 1245m, 1220w, 1200w, 1185m, 1150s, 1120w, 1075m, 1040w, 1025w, 1005m, 990m, 960m, 950m, 930w, 900w, 850w, 835m, 760w, 700s, 680w, 670w. – ¹H-NMR.: 1,28 (s/6 H/2 H₃C); 1,30 (s/3 H/H₃C); 1,36 (s/6 H/2 H₃C); 1,4–2,2 (Signalhaufen/8 H); keine NH/OH-Signale, sondern intensive Chloroform-Singulett bei 7,25 (ca. 6 H) trotz sofortiger Aufnahme des Spektrums nach Lösen der Probe; offenbar rascher H/D-Austausch, vermutlich durch Spuren freier Base **1** katalysiert (vgl. Fussnote 7)). – MS. (85°): Kein M⁺, 209 (2), 208 (14), 194 (14), 193 (100) usw.

C₁₄H₂₆N₂O₃ (270,37) Ber. C 62,19 H 9,69 N 10,36% Gef. C 62,21 H 9,66 N 10,24%.

²⁸⁾ In einem analog durchgeführten Ansatz ausgehend von *destilliertem* Amidin **6** betrug die Ausbeute der Cyclisierungsstufe 88%.

²⁹⁾ Scheinbarer pK -Wert in Methylcellosolve/Wasser, Molverhältnis 1:1 [28].

7a konnte auch durch Einleiten von feuchtem Kohlendioxid in eine Lösung von **1** in MC hergestellt werden (quantitative Ausbeute). Das ¹H-NMR.-Spektrum schliesst für **7a** die Konstitution einer Carbaminsäure aus.

Das *Benzoat* **7b** wurde bei der Reaktion **1** → **16** + **7b** isoliert (s. *Schema 6*) und aus MC umkristallisiert. Smp. 183–5°. - IR. (2%): 3300–2300*m*, 2970*m*, 1665*s*, 1600*w*, 1520*m*, 1460*m*, 1380*s*, 1150*m*, 1075*w*, 1025*w*, 830*w*. - ¹H-NMR.: 1,33 (*s*/3 H/H₃C); 1,39/1,47 (2*s*/je 6 H/je 2 H₃C); 1,5–2,2 (Signalhaufen/8 H); 7,2–7,4/8,0–8,15 (2*m*/5 aromatische H); ~12 (br./NH), Signal nach zwei Tagen verschwunden, statt dessen Chloroform-Signal bei 7,30 (*s*/2 H), (vgl. ¹H-NMR. von **7a**).

C₂₀H₃₀N₂O₂ (330,47) Ber. C 72,69 H 9,15 N 8,48% Gef. C 72,74 H 9,11 N 8,39%

Hydrogensulfat **7c**¹¹). Eine Lösung von 416 mg (2,0 mmol) **1** in 10 ml MC wurde 2mal mit je 10 ml 2*N* NaHSO₄/Wasser geschüttelt, die Wasserphasen 4mal mit je 10 ml MC ausgezogen, die organischen Phasen durch Watte filtriert und im RV. eingedampft: 620 mg rohes **7c**, das teilweise kristallisierte. Umkristallisation aus MC/Hexan ergab 458 mg, Smp. 206–208° (75%). Noch 2mal aus MC/Hexan umkristallisiert: Smp. 208–209°. - ¹H-NMR.: 1,30/1,35 (2*s*/9 bzw. 6H/3 bzw. 2H₃C); 1,5–2,3 (Signalhaufen/8 H); Überlagerung eines breiten (vermutlich 2 NH) und eines scharfen Singulets (vermutlich OH) um 8,6 (total 3 H).

C₁₃H₂₆N₂O₄S Ber. C 50,95 H 8,55 N 9,14 S 10,46%
(306,43) Gef. „ 51,02 „ 8,62 „ 9,12 „ 10,59%

Tosylat **7d**. Vgl. eine später erscheinende Veröffentlichung [15c].

Phosphat **7e**¹¹). 2 ml 0,5*M* alkoholische Lösung von **1** und 1 ml 1*M* alkoholische Phosphorsäure wurden zusammengegeben, im RV. eingedampft: 351 mg **7e**, Smp. 222–224°. Zur Analyse wurde 3mal aus Methanol/Äther umkristallisiert: Smp. 225–228°. - ¹H-NMR. (DMSO-*d*₆ + CDCl₃; Probe nur unter Erwärmen löslich): 1,20/1,24/1,25 (3*s*/ca. 5 H₃C); 1,4–2,3 (Signalhaufen/ca. 4 H₂C); breites Signal ~4,2–5,3 (ca. 6 H/vermutlich NH, OH, H₂O) nebst CHCl₃- und DMSO-Signal.

C₁₃H₂₇N₂O₄P Ber. C 50,97 H 8,88 N 9,15 P 10,11%
(306,34) Gef. „ 51,06 „ 8,94 „ 9,13 „ 9,97%

Zu Schema 5. - *10-Acetyl-3,3,6,9,9-pentamethyl-2,10-diaza-bicyclo[4.4.0]-1-decen* (**9**). Eine Lösung von 52 mg (0,25 mmol) **1** in 0,2 ml Aceton wurde bei RT. mit 0,1 ml 50proz. wässriger NaOH-Lösung versetzt und 40 µl (0,5 mmol) Acetylchlorid zugespritzt (sofort Ausfällung von NaCl). Das Gemisch wurde noch 1 Std. bei RT. gerührt, dann auf 5 ml 10proz. NaOH-Lösung gegossen und 2mal mit je 5 ml Äther extrahiert. Das ölige Rohprodukt wurde bei 120°/0,1 Torr im Kugelrohr destilliert: 52 mg **9** (83%) als farbloses, viskoses Öl, *n*_D²⁰ 1,4894, Rf. 0,5. (DC., Aluminiumoxid, Äther/Hexan 1:1). - IR. (5%): 3000*m*, 2970*s*, 2940*m*, 2860*m*, 1660*s*, 1640*s*, 1455*m*, 1365*s*, 1330*s*, 1300*m*, 1255*m*, 1145*m*, 1045*w*, 660*w*. - ¹H-NMR.: 1,20/1,23/1,26/1,43/1,63 (5*s*/total 15 H/5 H₃C); ~1,3–2,0 (Signalhaufen mit Acetyl-*s* 2,02/total 11 H). - MS. (200°): 250 (*M*⁺, 7), 208 (11), 207 (10), 194 (15), 193 (100) usw.

C₁₅H₂₆N₂O (250,39) Ber. C 71,95 H 10,47 N 11,19% Gef. C 72,05 H 10,56 N 11,25%

3,3,6,9,9,10-Hexamethyl-2,10-diaza-bicyclo[4.4.0]-1-decen (**11**). Eine Lösung von 416 mg (2,0 mmol) **1** in 3 ml THF wurde auf –78° gekühlt und unter Argon langsam mit 2,0 ml 2*M* Butyllithium-Lösung in Hexan (*Fluka, pract.*) versetzt. Gegen Ende der Zugabe bildete sich ein Niederschlag (vermutlich **10**). Nach 15 Min. Stehenlassen bei –78° wurden 0,5 ml (8,0 mmol) Methyljodid (frisch dest.) zugegeben, 30 Min. im Kühlbad gerührt und anschliessend auf RT. aufwärmen gelassen, wobei alle Salze in Lösung gingen. Nach 5 Std. Stehenlassen bei RT. wurde das Gemisch auf 25 ml 20proz. Natronlauge gegossen und 3mal mit je 25 ml Äther extrahiert (Trocknung mit Kaliumcarbonat). Destillation im Kugelrohr bei 100°/0,2 Torr ergab 405 mg (91%) **11** als farbloses, viskoses Öl: *n*_D²⁵ 1,4827 (*pK*^{*} (MCS)²⁹) wegen Erreichen der Messgrenze nicht mehr bestimmbar, **11** ist basischer als Pentamethylpiperidin. Bei Zugabe von äquimolaren Mengen **11** in CDCl₃ wurde ¹H-NMR.-spektroskopisch vollständige Deprotonierung von Pentamethylpiperidintrifluoacetat (*pK* = 11,25 [16b]) beobachtet. - IR. (6%): 2970*s*, 2930*s*, 2860*s*, 2460*w*, 1605*s*, 1475*m*, 1455*s*, 1440*m*, 1415*m*, 1380*m*, 1375*m*, 1365*s*, 1330*s*, 1280*m*, 1270*m*, 1255*m*, 1185*m*, 1150*s*, 1140*m*, 1115*m*, 1060*m*, 960*m*, 950*m*, 660*m*. - ¹H-NMR. (abgebildet

in [2], S. 73): 1,01/1,11 (2s/je 3 H/2 H₃C); 1,19 (s/6 H/2 H₃C); 1,28 (s/3 H/H₃C); 1,3-2,3 (Signalhaufen/8 H); 2,58 (s/3 H/H₃C-N). - MS. (200°): 223 (6), 222 (M⁺, 40), 208 (18), 207 (100) usw.

C₁₄H₂₆N₂ (222,38) Ber. C 75,61 H 11,79 N 12,60% Gef. C 75,50 H 11,74 N 12,43%

Zur Herstellung grösserer Mengen von **11** ist die Methylierung mit Methylfluorsulfonat (vgl. dazu die nachstehende Äthylierungs-Vorschrift) besser geeignet.

10-Äthyl-3,3,6,9,9-pentamethyl-2,10-diaza-bicyclo[4.4.0]-1-decen (**12**). Die Lösung von 16,3 g (78 mmol) **1** in 50 ml MC (unter N₂ gelöst) wurde mit ca. 100 mg pulv. Kaliumcarbonat versetzt; dazu wurden bei 0° innert 5 Min. 14 g (109 mmol) Äthylfluorsulfonat (nach [18] hergestellt, dest. und über Kaliumcarbonat aufbewahrt) getropft (exotherm, Rückfluss), das Gemisch eine Nacht bei RT. weiter gerührt und anschliessend im HV. eingedampft. Der Rückstand wurde mit 50 ml 30proz. NaOH-Lösung versetzt, die wässrige Phase mit 170, 50 und 20 ml Äther extrahiert, die vereinigten Ätherphasen mit Kaliumcarbonat und Kaliumhydroxid getrocknet, das Rohprodukt (**12**, ca. 20,5 g farblos, ölig) im HV. destilliert: 16,8 g (91%) farbloses N-Äthyl-amidin **12**. Zur Analyse gelangte eine 1mal dest. Probe: Sdp. 67-70°/0,1 Torr. - IR. (5%): 2970s, 2930s, 2860s, 1610s, 1458s, 1390s, 1375m, 1365s, 1322s, 1275s, 1250m, 1180s, 1165m, 1150s, 1110m, 1085w, 1065m, 1060m, 1040w, 1020w, 1000w, 975w, 965w, 950w, 935w, 915w, 890w, 840w, 810w, 705w. - ¹H-NMR. (CCl₄): 0,86 (t/J=7/3 H/H₃C); 1,00/1,02/1,12/1,15/1,28 (5s/total 15 H/5 H₃C); 1,28-2,20 (Signalhaufen/8 H); 2,37-2,70/3,55-3,88 (2m/H₂C). - MS. (200°): 237 (9), 236 (M⁺, 45), 235 (5), 222 (17), 221 (100) usw.

C₁₅H₂₈N₂ (236,40) Ber. C 76,21 H 11,94 N 11,85% Gef. C 76,22 H 11,98 N 11,66%

3,3,6,9,9-Pentamethyl-10-(2-methyl-2-propenyl)-2,10-diaza-bicyclo[4.4.0]-1-decen (**13**). Ausgehend von 8,15 g (39 mmol) **1** in 40 ml THF²⁶) und 29,6 ml (58,5 mmol) ca. 2M Butyllithium-Lösung in Hexan (*Fluka, pract.*) wurde wie bei **1** → **11** das Lithiumsalz **10** hergestellt (Suspension) und dieses bei -78° mit 14,5 g (80 mmol) Methallyljodid (aus β-Methallylchlorid (*Fluka, purum*) nach [30] hergestellt) versetzt. Nach 2 Std. Rühren bei -78° und anschliessendem Rühren über Nacht bei RT. wurde mit Äther, Wasser und 30proz. NaOH-Lösung wie oben aufgearbeitet (Trocknung der Ätherlösungen mit Kaliumcarbonat und Kaliumhydroxid). Destillation des Rohprodukts (12 g) im HV. ergab 9,29 g (91%) **13**. Smp. 39-40°. Sdp. 90°/0,04 Torr. - IR. (5%): 3080w, 2970s, 2930s, 2860s, 1620s, 1455s, 1385s, 1375s, 1365s, 1355m, 1325s, 1270s, 1260m, 1175s, 1150s, 1120m, 1090w, 1050m, 1040w, 1030w, 1020m, 975w, 965w, 950w, 910m, 885s, 830w. - ¹H-NMR. (CCl₄): 1,02 (s/6 H/2 H₃C); 1,08 (s/3 H/H₃C); 1,10-2,40 (Signalhaufen. überlagert von 1,19/1,28/1,64 (3 s/3 H₃C)/total 17 H); 2,92 (d. A-Teil von AX-System/J=15/1 H); 4,42 (X-Teil von AX-System, z.T. überlagert von s(br.) bei 4,48/total 2 H); 4,64 (s(br.)/1 H). - MS. (200°): 262 (M⁺, 2), 261 (2), 248 (20), 247 (100) usw.

C₁₇H₃₀N₂ (262,44) Ber. C 77,80 H 11,52 N 10,68% Gef. C 77,70 H 11,41 N 10,49%

3,3,6,9,9-Pentamethyl-10-(2-methylpropyl)-2,10-diaza-bicyclo[4.4.0]-1-decen (**14**). Die Lösung von 1,05 g (4 mmol) **13** in 4 ml Eisessig wurde zu 170 mg 10proz. Pd/C (*Fluka, puriss.*, vorher mit Wasserstoff gesättigt) in 2 ml Eisessig (*Merck p.a.*) gegeben und bei RT./Normaldruck ca. 1 Std. hydriert (theoretische Menge verbraucht). Der Katalysator wurde über *Celite* abfiltriert und mit 5 ml MC und 5 ml Äther gewaschen; die Lösung wurde im RV. eingedampft und der Rückstand mit 20 ml 30proz. NaOH-Lösung versetzt. Die wässrige Phase wurde dann 3mal mit je 50 ml Äther extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Kaliumcarbonat und Kaliumhydroxid getrocknet und das Rohprodukt im HV. destilliert: 955 mg (90%) **14** (farbloses Öl). Sdp. 64°/0,3 Torr. - IR. (5%): 2970s, 2930s, 2865s, 1618s, 1465m, 1455s, 1390m, 1375m, 1365s, 1355m, 1320s, 1300w, 1270s, 1250w, 1180s, 1150s, 1112m, 1065m, 1040w, 1020w, 960w, 920w, 890w, 820w. - ¹H-NMR. (CCl₄): 0,76/0,78 (2d/J=6/total 6H/2 H₃C); 0,98/1,03/1,14/1,16/1,25 (5 s/total 15H/5H₃C); 1,20-2,30 (Signalhaufen/total 10H); 3,54/3,59/3,67/3,72 (X-Teil von ABX-System/1H). - MS. (200°): 265 (2), 264 (M⁺, 9), 249 (15), 221 (5), 208 (20), 194 (18), 193 (100) usw.

C₁₇H₃₂N₂ (264,46) Ber. C 77,21 H 12,20 N 10,59% Gef. C 76,95 H 12,19 N 10,29%

Alkylierende Fixierung des Amidins **1** an Chlormethylpolystyrol. 0,5 g (1,6 mmol, 3,2 Mol-Äquiv./g Cl; Vernetzungsgrad 2%) Chlormethylpolystyrol³⁰⁾ wurden unter N₂ mit 1 g (4,8 mmol; Überschuss zur Quellung des Polymers notwendig) **1** in einer Glasampulle eingeschmolzen und 48 Std. auf 200° erhitzt.

³⁰⁾ Wir danken Dr. J. Schreiber für die Überlassung einer Probe dieses Produkts.

Anschließend wurde das Gemisch auf eine Nutsche gegeben, zuerst gut mit MC, dann abwechselnd mit THF²⁶⁾ und Methanol (10mal je ca. 20 ml) neutral gewaschen. Die Polymer-Base wurde sorgfältig im HV. getrocknet und unter N₂ aufbewahrt: 760 mg (98%) mit 2 Mol-Äquiv./g Amidin. Gef. C 82,87, H 8,96, N 5,63 (d.h. 2,01 Mol-Äquiv./g) Cl 0,00%; in analogen, aber grösseren Ansätzen wurde die Gehaltsbestimmung titrimetrisch durchgeführt (die Polymer-Base wurde in THF/Methanol 1:1 mit 0,1N HCl versetzt, das Polymer abfiltriert und die überschüssige Säure im Filtrat mit 0,1N NaOH-Lösung zurücktitriert). - *Regeneration* der protonierten Base: Die protonierte Polymer-Base kann sehr gut mit 1,1,3,3-Tetramethylguanidin (*Fluka, puriss.*) in THF²⁶⁾ wieder deprotoniert und mit THF/Methanol neutral gewaschen werden.

2, 3, 3, 6, 9, 9, 10-Heptamethyl-2-aza-10-azonia-bicyclo[4.4.0]-1-decen-fluorsulfonat (**15**). Eine Lösung von 222 mg (1 mmol) **11** in 10 ml MC wurde unter N₂ mit 0,122 ml (1,5 mmol) Methylfluorsulfonat (*Fluka, pract.*, über Kaliumcarbonat dest.) versetzt, 1 Std. bei RT. gerührt und dann über Nacht stehen gelassen. Dann wurde das Gemisch mit 15 ml 30proz. NaOH-Lösung zersetzt, die wässrige Phase 3mal mit je 40 ml MC ausgeschüttelt und die vereinigten organischen Phasen über Kaliumcarbonat getrocknet: Das kristalline Rohprodukt (320 mg) ergab nach Umkristallisation aus MC/Äther 295 mg (88%) **15** als farblose Kristalle mit Smp. 272–273°. - IR. (%): 3010s, 2980s, 2880w, 1555s, 1490w, 1480m, 1460m, 1440m, 1405s, 1390s, 1380m, 1370m, 1340w, 1285s(br.), 1185m, 1155w, 1115s, 1070s, 1045w, 1030w, 960w, 920w, 705m, 660m. - ¹H-NMR.: 1,42 (s/3 H/H₃C); 1,50 (s/12 H/4 H₃C); 1,60–2,30 (Signalhaufen/8 H); 3,16 (s/6 H/2 H₃C). - MS. (155°): 238 (8), 237 (M⁺, 48), 236 (28), 235 (14), 222 (44), 221 (66), 208 (17), 207 (100) usw.

C₁₅H₂₉FN₄O₃S Ber. C 53,54 H 8,69 N 8,33 S 9,53%
(364,49) Gef. „ 53,55 „ 8,72 „ 8,32 „ 9,55%

Die Methylierung von **12** und **14** ist in [3] beschrieben.

Zu *Schema 6*. - 3, 3, 6, 9, 9-Pentamethyl-2, 10-diaza-bicyclo[4.4.0]-1-decen-2-oxid (**17**). Zu einer Lösung von 187 g (0,90 mol) **1** in 200 ml Benzol (2-l-Dreihalskolben) wurde bei einer Innentemperatur von 0–5° unter kräftigem Rühren eine Lösung von 109 g (0,45 mol) Dibenzoylperoxid (*Fluka, purum*, aus Chloroform/Methanol umkristallisiert) in 700 ml Benzol innert 2 Std. getropft. Dann rührte man die braunrote, klare Lösung bei RT., wobei nach ca. 2 Std. Amidinium-benzoat **7b** auszufallen begann. Nach 18 Std. bei RT. wurde auf 0° abgekühlt, vom ausgefallenen **7b** abgenutscht, der Rückstand 2mal mit kaltem Äther gewaschen, die Waschlösungen mit dem Filtrat im RV. auf 200 ml eingeengt und erneut auf 0° abgekühlt. Ausgefallenes **7b** wurde erneut abgenutscht, mit Äther gewaschen und das Filtrat im RV. vollständig eingedampft³¹⁾. Die abgenutschten Kristallisate wurden vereinigt und im HV. bis zur Gewichtskonstanz getrocknet: 150 g **7b**, farblose Nadeln vom Smp. 182–185°; analytische Daten vgl. oben. Aus **7b** kann die Amidinbase **1** in 95% Ausbeute zurückgewonnen werden³²⁾.

Der nach dem Eindampfen des Filtrats erhaltene viskose Rückstand wurde im HV. getrocknet, wobei er langsam fest wurde: 147,4 g **16**³³⁾, gelblicher Festkörper, Smp. 65–75°. - Davon wurden 145 g (0,442 mol) in 200 ml Äther²⁶⁾ gelöst und mit 40 ml (ca. 1,0 mol) Methanol versetzt³⁴⁾. Nach 30 Min. Methanolyse bei RT. wurde 4mal mit je 250 ml eiskalter 2N NaOH³⁵⁾ extrahiert, die basischen Wasserphasen vereinigt und 4mal mit je 250 ml MC ausgeschüttelt. (Bei schlechter Ausbeute soll die Wasserphase mit NaCl gesättigt und zusätzlich mit MC extrahiert werden, da **17** gut wasserlöslich ist.) Filtration durch Watte und Einengen im RV. ergaben 77,7 g kristallines, gelbliches Rohprodukt. Sublimation³⁶⁾

³¹⁾ In manchen Ansätzen konnte **7b** erst durch nochmalige Ausfällung (Ätherzugabe zum Eindampfrückstand des Filtrats) vollständig entfernt werden.

³²⁾ **7b** → **1**: in 2N NaOH eintragen, mit Äther extrahieren und (wie bei **6** → **1** beschrieben) isolieren.

³³⁾ IR.- und ¹H-NMR.-Spektren dieses Rohprodukts zeigten keine ins Gewicht fallenden Fremdsignale, die ¹H-NMR.-Signale jedoch generell verbreitert; zur (schwierigen) Reinigung und Charakterisierung von **16** siehe unten.

³⁴⁾ In anfänglichen Versuchen war **16** mit Natronlauge verseift worden, was sich in der Folge als unnötig herausstellte (vgl. [2], S. 79).

³⁵⁾ Durch dieses Vorgehen wird noch vorhandenes Amidinium-benzoat **7b** in wasserunlösliches Amidin **1** nebst Natriumbenzoat gespalten, wobei **1** in der Ätherphase bleibt und somit vom (wasserlöslichen!) Amidin-N-oxid **17** getrennt wird.

³⁶⁾ Die Reinigung des rohen Amidin-N-oxids **17** kann auch nur durch Kristallisation aus heissem Äther erfolgen. Die Ausbeute und Reinheit des Produkts sind jedoch höher, wenn das Rohprodukt sublimiert wird.

bei 110°/0,05 Torr ergab 69,9 g Amidin-*N*²-oxid **17** vom Smp. 126–128° (71% bezüglich der Hälfte des eingesetzten Amidins **1**). Noch 2mal aus Äther umkristallisiert: Smp. 129–130°, Rf 0,4 (DC., Kieselgel, Benzol/Äthanol 3:1), p*K** (MCS)²⁹): 6,55 (titriert mit Salzsäure); Äquiv.-Gew.: Ber. 224, Gef. 228. – UV./VIS.: λ_{max} = 250 (9750). – IR. (5%; s. Fig. 3): 3270w, 2970s, 2940s, 2490w, 1610s, 1470m, 1460m, 1440m, 1380m, 1365m, 1360m, 1340w, 1325w, 1240m, 1150s, 1120m, 1105m, 1065w, 1010m, 960m, 655m, 635w; Lage und Struktur der Bande bei 3270 cm⁻¹ im Bereich von 1–15% unabhängig von der Konzentration. – ¹H-NMR. (CCl₄; s. Fig. 4): 1,19/1,27/1,32/1,34/1,36 (5 s/total 15 H/5 H₃C); 1,4–2,2 (Signalhaufen/8 H); 6,6 (br./NH). – MS. (<95°): 225 (10), 224 (M⁺, 65), 210 (15), 209 (100) usw. – Cyclische Voltammetrie²²⁾³⁷⁾ (4,2 · 10⁻³ M/0,1N LiClO₄): E_{1/2}(Ox 1) = +0,58 V; E_{1/2}(Ox 2) = +1,04 V; beide Wellen irreversibel.

C₁₃H₂₄N₂O (234,35) Ber. C 69,60 H 10,78 N 12,49% Gef. C 69,67 H 10,70 N 12,32%

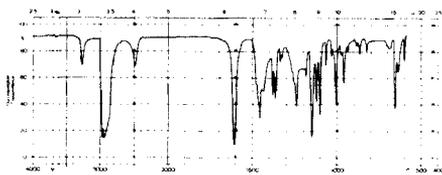


Fig. 3. IR.-Spektrum von **17** in CHCl₃

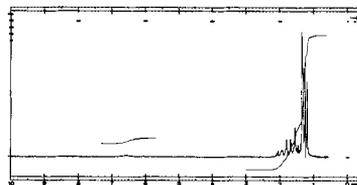


Fig. 4. ¹H-NMR.-Spektrum von **17** in CCl₄

Reinigung und Charakterisierung des Benzoyloxyamidins (16). 1,91 g des (sonst ohne Reinigung weiterverarbeiteten) Rohprodukts **16** wurden an 50 g Aluminiumoxid *Woelm* basisch Akt. III mit Hexan/Äther 3:1 *rasch* chromatographiert (Zersetzung **16** → **17** muss möglichst gering gehalten werden: **17** wird unter diesen Bedingungen nicht eluiert); es resultierten 0,97 g (51%) **16**, farbloses, viskoses Öl, das beim Trocknen im HV. sehr langsam durchkristallisierte³⁸⁾: Smp. 84–86°, Rf 0,6 (DC., Aluminiumoxid, Hexan/Äther 4:1). – IR. (5%; s. Fig. in [2], S. 78): 3060w, 2970m, 2940m, 2860w, 1745m, 1655m, 1605w, 1460m, 1450m, 1385m, 1365m, 1360w, 1315w, 1305w, 1260s, 1175w, 1150m, 1085m, 1065m, 1025m, 980w, 700m. – ¹H-NMR. (s. Fig. in [2], S. 78): 1,03/1,05/1,27/1,35/1,40 (5 s/total 15 H/5 H₃C); ~ 1,4–1,9/2,1–2,5 (2 Signalhaufen/total 7 H bzw. 1 H); 7,3–7,6 (m/3 aromatische H (m, p)); 7,95–8,1 (m/2 aromatische H (o)). – MS. (200°): 328 (M⁺, 9), 313 (35), 300 (16), 208 (22), 207 (50), 194 (16), 193 (100) usw.

C₂₀H₂₈N₂O₂ (328,46) Ber. C 73,13 H 8,59 N 8,53% Gef. C 73,20 H 8,55 N 8,59%

3,6,6-Trimethyl-3-(3-methyl-3-nitrobutyl)-piperidon-2 (18). Eine Lösung von 224 mg (1,0 mmol) **17** in 8 ml Wasser wurde mit einer Lösung von 316 mg (2,0 mmol) Kaliumpermanganat in 15 ml 0,2N NaOH versetzt und die grün gefärbte Mischung 5 Tage bei RT. stehengelassen, wobei sich Braunstein abschied und das Nitropiperidon **18** in langen Nadeln auskristallisierte. Abtrennung und Trocknung im HV. ergab 206 mg (80%) DC.-einheitliches **18**, Smp. 135°. Krist. aus Äther: 172 mg (67%) fbl. Nadeln, Smp. 137–139°. – 2mal krist. Probe: Smp. 137–139°, Rf 0,6 (DC., Kieselgel, Benzol/Äthanol 3:1). – IR. (5%): 3380m, 2970m, 2940m, 2870w, 1640s, 1535s, 1470m, 1455m, 1425m, 1400m, 1370m, 1350m, 975w, 855w, 625w. – ¹H-NMR.: 1,21 (s/3 H/H₃C); 1,26 (s/6 H/2 H₃C); 1,61 (s/6 H/2 H₃C neben Nitrogruppe); 1,3–2,2 (Signalhaufen/8 H); 5,8 (br./NH). – MS. (200°): 241 (M⁺ – 15, 12), 210 (50), 194 (17), 142 (13), 141 (100) usw.

C₁₃H₂₄N₂O₃ (256,35) Ber. C 60,91 H 9,44 N 10,93% Gef. C 60,96 H 9,40 N 10,87%

³⁷⁾ Cyclische Voltammetrie auf *PAR Electrochemistry System Model 170*; E_{1/2}(Ox 1), E_{1/2}(Ox 2), E_{1/2}(Red): Halbstufenpotentiale der 1. bzw. 2. Oxydationswelle bzw. der Reduktionswelle. Alle Messungen an Platin-Elektroden in MC-Lösung (Reaktandkonzentrationen und Leitelektrolyt jeweils angegeben); TBAPF₆ = Tetrabutylammonium-hexafluorophosphat) unter Argon bei RT. durchgeführt, Potentialänderungsgeschwindigkeit 0,1 V/Sek., Referenz: 0,1N Kalomelektrode; Einzelheiten zur verwendeten Messmethode in [33].

³⁸⁾ Über Kristallisationsversuche vgl. [2], S. 77.

Diese Reaktionsstufe wurde nicht optimiert; **18** wurde bei vielen Versuchen mit anderen Oxydationsmitteln, ausgehend von Amidin **1** bzw. seinem N^2 -oxid **17**, als Nebenprodukt isoliert.

3,3,6,9,9-Pentamethyl-2,10-diaza-bicyclo[4.4.0]-1-decen-10-oxyl (19). Eine Lösung von 694 mg (3,1 mmol) **17** in 100 ml Benzol wurde 15 Std. bei RT. und unter N_2 mit 10 g (42 mmol) Bleidioxid (*Fluka, purum*) kräftig gerührt. Nach Filtration durch *Celite* wurde das braune Filtrat im RV. sorgfältig eingedampft und die so erhaltene braune Kristallmasse sofort an 40 g Aluminiumoxid *Woelm* neutral Akt. III mit MC/Äther 1:1 chromatographiert. Die braun gefärbten Eluate enthielten 570 mg (82%) DC.-einheitliches **19**. Kristallisation aus 10 ml Hexan (warm gelöst, dann allmählich auf -25° abgekühlt) gab 399 mg braune Nadeln, Smp. $104,5-106^\circ$. Aus der Mutterlauge erhielt man weitere 57 mg, Smp. $103,5-105^\circ$ (gesamthaft 456 mg (66%)). - Die zur Charakterisierung gelangende Probe wurde nochmals aus Hexan kristallisiert und 5 Std. im HV. getrocknet: Smp. $105-106^\circ$, Rf 0,7 (DC., Aluminiumoxid, MC/Äther 1:1). - UV./VIS. (Hexan, $c = 3,1 \cdot 10^{-3}$ bzw. $8,7 \cdot 10^{-5}$ M; *Figur* in [2], S. 38): $\lambda_{max} = 327$ (210), 265 (6620), 226 (2500); Schulter bei 550 (7). - IR. (5%; s. *Fig. 5*): 2970s, 2940s, 2860m, 1610m, 1465m, 1455m, 1390m, 1380w, 1375w, 1360m, 1335w, 1300w, 1240m, 1140m, 1115w, 1100m, 1060w, 1020m, 960w, 815w, 660m. - ESR.²²⁾³⁹⁾ (MC, $c = 5 \cdot 10^{-3}$ M; s. *Fig. 6*): $g = 2,00614$, 3 Gruppen zu je 3 Linien (Intensitäten 1:1:1, $\Delta H \sim 1,2$ G), $a(\text{Nitroxid-N}[29]) = 11,8$ G, $a(\text{Imino-N}[29]) = 2,4$ G. - MS. (80°): 224 (49), 223 (M^+ , 58), 209 (63), 193 (60), 180 (39), 165 (26), 156 (46), 150 (23), 125 (27), 124 (21), 123 (50), 122 (24), 110 (21), 109 (33), 95 (30), 81 (24), 70 (21), 69 (90), 68 (31), 67 (24), 57 (22), 56 (35), 55 (53), 53 (21), 43 (32), 42 (29), 41 (100) usw. - Cyclische Voltammetrie²²⁾³⁷⁾ ($4,2 \cdot 10^{-3}$ M/0,1N TBAPF₆): $E_{1/2}(\text{Ox}) = +1,02$ V, reversibel (Pikpotential-Differenz 50 mV [31]; Pikstrom-Verhältnis Red/Ox = 0,97); $E_{1/2}(\text{Red}) = -1,3$ V, irreversibel (Protonierung?).

$C_{13}H_{23}N_2O$ (223,34) Ber. C 69,91 H 10,38 N 12,54% Gef. C 69,97 H 10,33 N 12,47%

Das Amidin- N^1 -oxyl **19** ist leicht löslich und stabil in organischen Lösungsmitteln, schlecht wasserlöslich, säureempfindlich und bei RT. ohne Zers. an Aluminiumoxid neutral Akt. III chromatographierbar.

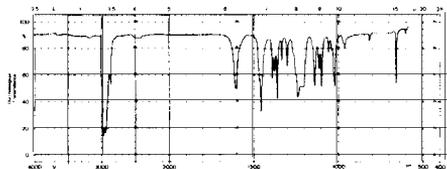


Fig. 5. IR.-Spektrum von **19** in $CHCl_3$

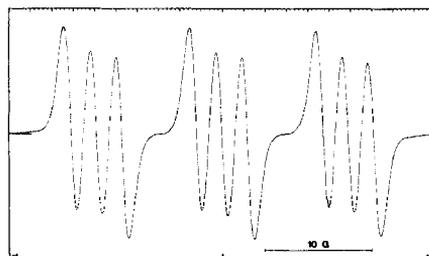


Fig. 6. ESR.-Spektrum²²⁾ von **19** in CH_2Cl_2 bei RT.

2-Oxido-3,3,6,9,9-pentamethyl-2,10-diaza-bicyclo[4.4.0]-1-decen-10-oxyl (2). Eine Lösung von 2,24 g (10,0 mmol) **17** in 200 ml Pufferlösung pH 10,3⁴⁰⁾ wurde in einem 350-ml-Dreihalskolben kräftig mit 4,33 g *m*-Chlorperbenzoesäure⁴¹⁾ (20 mmol aktive Persäure) bei $20 \pm 1^\circ$ gerührt; Farbänderung: gelb \rightarrow braunviolett \rightarrow violett-schwarz. Nach 30 Min. (Kontrolle der Reaktion mittels UV./VIS.-Spektrum: Aufarbeitung, wenn maximale Extinktion bei 591 nm erreicht) wurde das Gemisch auf 100 ml eiskalte 2N NaOH gegossen, 4mal mit je 100 ml Äther extrahiert (zur Entfernung von Nebenprodukten), die blau gebliebene Wasserphase 3mal mit je 100 ml MC ausgeschüttelt (Radikal **2** gelangt so in die organische Phase), die vereinigten blauen organischen Phasen, zuvor durch Watte filtriert, im RV. bei 0° vor-

³⁹⁾ Die ESR.-Spektren der entgasten Lösungen wurden auf einem *Varian* Spektrometer E12 bei RT. aufgenommen, die Kopplungskonstanten a und Linienbreiten ΔH sind in Gauss angegeben; zur angewandten Messtechnik (z.B. Bestimmung der g -Faktoren) siehe [34].

⁴⁰⁾ 24 g Kaliumcarbonat und 24 g Kaliumhydrogencarbonat (*Fluka, purum*, wasserfrei) mit Wasser auf 200 ml Lösung auffüllen.

⁴¹⁾ 80proz. *Fluka* pract.; gereinigte Persäure gab keine höhere Ausbeute.

sichtig eingedampft und im HV. bei RT. getrocknet: 511 mg eines blauen Festkörpers, der laut DC. nur aus **17** und **2** (blauer Fleck, vorne laufend) bestand. Dieses Rohprodukt wurde wieder in 10 ml MC gelöst, mit 10 g Bleidioxid (*Fluka, purum*) versetzt (vornehmlich Oxydation vom wasserlöslichen **17** zum wasserunlöslichen **19**) und 45 Min. kräftig bei RT. gerührt. Dann wurde durch *Celite* filtriert, im RV. bei 0° eingedampft, der Rückstand in 50 ml eiskalter 2N NaOH gelöst (basische Bedingungen wegen Säureempfindlichkeit von **2**) und 3mal mit je 25 ml Äther extrahiert (Abtrennung des wasserunlöslichen **19**; **2** ist besser löslich in Wasser als in Äther). Die blaue Wasserphase wurde dann 3mal mit je 30 ml MC ausgeschüttelt, die vereinigten blauen organischen Phasen durch Watte filtriert und im RV. bei 0° eingedampft. Nach Trocknung (RT./HV.): 334 mg DC.-einheitliches, blaues Rohprodukt. Die Lösung dieses Materials in 20 ml kochendem Äther²⁶ wurde langsam auf 0° abkühlen lassen, wobei das Radikal **2** in prächtigen blauen Nadelbüscheln auskristallisierte: 236 mg, Smp. 126-128°. Aus der Mutterlauge wurden weitere 51 mg, Smp. 122-124° erhalten; Gesamtausbeute 287 mg (12%) **2**. Zur Charakterisierung (vgl. unten) wurde Material aus der ersten Kristallfraktion nochmals umkristallisiert.

Zur Rückgewinnung von **17** wurden alle bei der Aufarbeitung erhaltenen Ätherextrakte vereinigt, auf ca. 100 ml eingeeengt, mit 0,3 ml 30proz. Wasserstoffperoxid versetzt (Reduktion **19** → **17**) und die fast farblose Ätherlösung zur Abtrennung des wasserlöslichen **17** 3mal mit je 50 ml 2N NaOH extrahiert (im Äther blieben laut DC. mehr als 5 Nebenprodukte). Die vereinigten Wasserphasen wurden 3mal mit je 50 ml MC ausgeschüttelt, die vereinigten organischen Phasen durch Watte filtriert und im RV. eingedampft. Sublimation des so erhaltenen Materials bei 100°/0,1 Torr ergab 634 mg (28%) einheitliches (DC., IR.) **17** zurück, Smp. 127-9°. Unter Berücksichtigung des so zurückgewonnenen Reaktanten betrug die Ausbeute an **2** 17%.

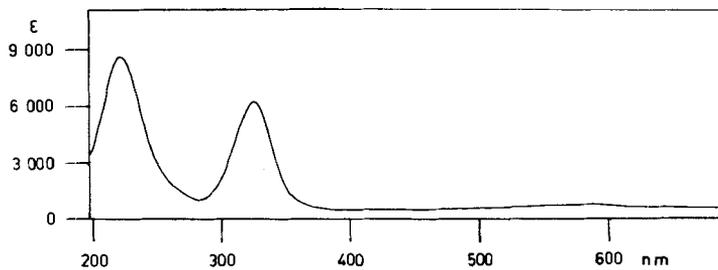
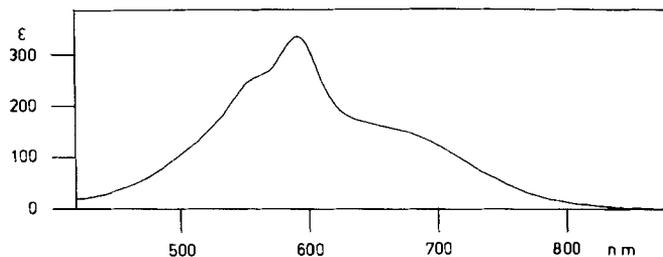
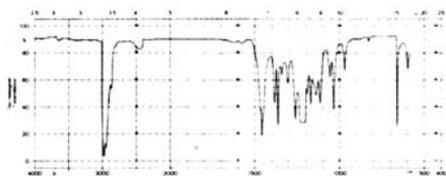
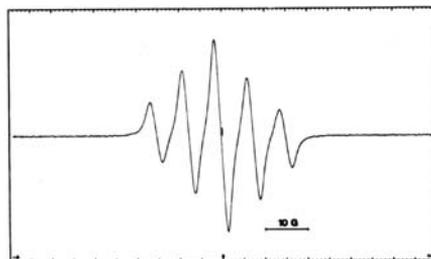
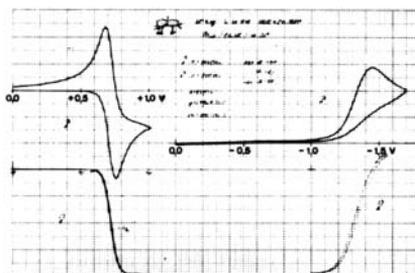
Analytische Daten von 2. Smp. 128-129°, Rf 0,6 (DC. (Aluminiumoxid, MC/Aceton 4:1)). - UV./VIS. ($c = 9,41 \cdot 10^{-5}$ bzw. $2,74 \cdot 10^{-3}$ M; s. Fig. 7 bzw. 7a): $\lambda_{\max} = 591$ (330), 326 (5950), 224 (8500); Schultern bei ~ 656 (auslaufend bis ~ 870/160), ~ 526 (255). - IR. (5%; s. Fig. 8): 2980s, 2950s, 2900m/sh, 2870m, 2450w, 1470m, 1460s, 1385m, 1365m, 1340w, 1305m, 1260m, 1190m, 1170m, 1140m, 1115m, 1055w, 1035m, 970w, 660m. - ESR.^{22,39}) (CH_2Cl_2 , $c = 3 \cdot 10^{-3}$ M; s. Fig. 9): $g = 2,00646 \pm 0,00012$, 5 Linien (Intensitäten 1:2:3:2:1, $\Delta H \sim 3$ G), $a(\text{N}) = 7,64$ G; vgl. [23a,c] [26]. - Magnetisches Moment⁴²) ($c = 9,92 \cdot 10^{-2}$ M): $\Delta\nu = 13,0$ Hz; $\mu = 1,61$ B.M. - MS. (75°): 241 (19), 240 (100), 239 (M^+ , 83), 225 (25), 224 (32), 223 (42), 210 (60), 209 (40), 208 (25), 207 (22), 195 (25), 194 (100), 193 (47) usw. - Cyclische Voltammetrie^{22,37}): ($2 \cdot 10^{-3}$ M/0,1N TBAPF₆/s. Fig. 10): $E_{1/2}(\text{Ox}) = +0,73$ V, reversibel (Pikpotential-Differenz 65 mV, Pikstrom-Verhältnis = 0,98); $E_{1/2}(\text{Red}) = -1,45$ V, irreversibel.

$\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_2$ (239,34) Ber. C 65,24 H 9,69 N 11,70% Gef. C 65,27 H 9,63 N 11,69%

2 ist in kristallinem Zustand im Dunkeln bei -20° während eines Jahres unzersetzt aufbewahrt worden. Eine Probe, die ein Jahr bei RT. ohne Lichtschutz in Laboratmosphäre aufbewahrt worden war, enthielt immer noch intaktes Radikal **2** neben grösseren Mengen an Umwandlungsprodukten (laut DC. u.a. **17** und **3**). In Lösung ist **2** weniger stabil: Die Extinktion der VIS.-Bande (591 nm) einer im Dunkeln bei RT. aufbewahrten äthanolischen Lösung war nach 50 Tagen auf den halben Wert abgesunken. **2** ist säureempfindlich: Bei Zugabe von Trifluoressigsäure zu einer Lösung von **2** in MC erfolgt sofort Farbumschlag nach orange (protonierte Form); nach Neutralisation mit Triäthylamin nach 10 Min. bei RT. betrug der Gehalt an **2** nur noch 75%. Zugabe von Trifluoressigsäure zu einer äthanolischen Lösung von **2** bewirkt sofortige Zersetzung unter Entfärbung. **2** zersetzt sich ebenfalls bei der Chromatographie an Kieselgel; präp. Chromatographie gelingt indessen an basischem Aluminiumoxid Akt. III bei -20°. - Ein Überblick über die Versuche, das Radikal **2** mit anderen Oxydationsmitteln oder unter anderen Bedingungen herzustellen, findet sich in [2], S. 22-24.

10-Hydroxy-3,3,6,9,9-pentamethyl-2,10-diaza-bicyclo[4.4.0]-1-decen-2-oxid (**3**). 60 mg (0,251 mmol) **2** wurden in 2 ml Methanol über 10 mg PtO₂ (*Baker Chemicals*) bei RT. und Normaldruck hydriert. Nach 10 Min. kräftigem Rühren war die anfänglich dunkelblaue Lösung völlig entfärbt. Es wurde unter N₂ vom Katalysator abfiltriert und das Filtrat im RV. eingedampft: 60 mg farbloser, kristalliner Rückstand (einheitlich im DC.). Kristallisation aus Äther ergab 49 mg farblose, breite Nadeln, Smp.

⁴²) ¹H-NMR.-spektroskopisch nach *Scheffold & Löliger* [25] bestimmt (T = 310K); Lock auf dem Signal des Lösungsmittels MC; $\Delta\nu$: Unterschied der chemischen Verschiebung des TMS-Signals in der inneren gegenüber der äusseren Probe; μ : magnetisches Moment in Bohr'schen Magnetonen (B.M.).

Fig. 7. UV/VIS.-Spektrum von **2** in C_2H_5OH ($c = 9,41 \cdot 10^{-5} M$)Fig. 7a. VIS.-Spektrum von **2** in C_2H_5OH ($c = 2,74 \cdot 10^{-3} M$)Fig. 8. IR.-Spektrum von **2** in $CHCl_3$ Fig. 9. ESR.-Spektrum²²⁾ von **2** in CH_2Cl_2 bei RT.Fig. 10. Cyclische Voltammogramme²²⁾ von **2** in CH_2Cl_2 bei ca. 25° ($v = 0,1 V/Sek.$)³⁷⁾

[43-145° (Blaufärbung!). Aus der Mutterlauge wurden weitere 5 mg **3** (Smp. 141-143°) gewonnen; Gesamtausbeute 90%. Eine Probe der Erstkristalle gelangte direkt zur Charakterisierung: Rf 0,33 (DC., Kieselgel, Äther/MC 4:1). - UV./VIS. λ_{\max} = 285 (7600). - IR. (4%): 2970m, 2950m, 2870w, 2460w, 1580s, 1460m, 1380m, 1365m, 1330w, 1180w, 1145m, 1120w, 1090w, 1070w, 1020m, 960m, 830w, 660m, 590w; keine OH-Schwingung (symmetrische H-Brücke?). - ¹H-NMR.: 1,37 (s/3 H/H₃C); 1,40 (s/12 H/4 H₃C); 1,4-2,3 (Signalhaufen/8 H); 15,8 (br./1 H/OH). - MS. (85°): 241 (17), 240 (M⁺, 100), 225 (24) usw.

C₁₃H₂₄N₂O₂ (240,35) Ber. C 64,96 H 10,07 N 11,66% Gef. C 64,93 H 10,06 N 11,44%

Rückoxydation 3 → 2. Eine Lösung von 11 mg (0,046 mmol) **3** in 1 ml MC wurde mit 300 mg (ca. 30 Äquiv.) Bleidioxid (*Fluka, purum*) versetzt und 30 Min. bei RT. kräftig gerührt. Das blaugefärbte Gemisch wurde filtriert, das Filtrat im RV. eingedampft und die blaue Kristallmasse im HV. getrocknet. Die Untersuchung dieses Rohprodukts (10 mg) anhand von DC., IR.- und VIS.-Spektrum zeigte, dass es sich dabei um praktisch reines Radikal **2** handelte (Gehalt aus der Extinktion bei 590 nm: ~95% **2**; laut DC. und IR. noch Spuren von **3** vorhanden).

10-Oxo-3,3,6,9,9-pentamethyl-2-aza-10-azonia-bicyclo[4.4.0]-1-decen-2-oxid (4) (ca. 0,4M in CH₂Cl₂). In einer zugeschlossenen, mit über Sikkon (wasserfreies Calciumsulfat *Fluka*) und Phosphorperoxid getrocknetem N₂-Strom gespülten Glasfilternutsche mit angesetztem Zweihalskolben (Apparatur abgebildet in [2], S. 90) wurden 500 mg (ca. 0,5 mmol) Fe(III)(Phenanthrolin)₃(ClO₄)₃ · 6 H₂O [32] in 5 ml MC aufgeschlämmt und mittels Durchleiten von N₂ von unten in Suspension gehalten. Durch eine Serumkappe wurde eine Lösung von 96 mg (0,40 mmol) **2** in 2 ml MC zugespritzt, was sofort einen Farbumschlag nach rot⁴³) bewirkte. Nach 3 Min. wurde der N₂-Einlass und -Auslass vertauscht und die Mischung somit durch die Fritte in den auf -78° gekühlten Zweihalskolben gedrückt. Der auf der Fritte zurückbleibende Eisen(II)-Komplex wurde mit 2 ml MC gewaschen. Das braunrote⁴³) Filtrat enthielt ca. 0,4 mmol **4** in 10 ml MC; dies wurde aus den hohen Ausbeuten der Cycloaddition (bis zu 86%, siehe unten und weitere Beispiele in [2]) geschlossen. Bei Isolierungsversuchen trat immer Zersetzung auf. Es war auch nicht möglich, den Eisen-Phenanthrolinkomplex abzutrennen, da sein Löslichkeitsverhalten dem des Perchlorats **4** ähnlich ist. Diese Schwierigkeit wurde durch die Verwendung von Chlor als Oxydationsmittel zu umgehen versucht; die so erhaltene gelbe Lösung von **4** (als Chlorid) in MC entfärbte sich jedoch bei RT. innerhalb weniger Min. und konnte nicht spektroskopisch untersucht werden (vgl. [23]).

Nickel(II)-tris(3,3,6,9,9-pentamethyl-2,10-diaza-bicyclo[4.4.0]-1-decen-2-oxid-10-oxyl)-perchlorat (22). Eine Lösung von 36 mg (0,15 mmol) **2** in 3 ml MC wurde mit 18 mg (0,049 mmol) festem Nickelhexaaquo-perchlorat (*Fluka, purum*) versetzt und 3 Std. bei RT. gerührt; dabei ging das Nickelsalz vollständig in Lösung. Die dunkelbraune Lösung wurde durch Watte filtriert, das Filtrat im RV. eingedampft und der schwarze, feste Rückstand im HV. getrocknet; 51 mg Rohprodukt, das in 1 ml MC gelöst und tropfenweise bis zur beginnenden Kristallisation mit Äther²⁶) (ca. 0,5 ml) versetzt wurde. Nach 3 Std. bei RT. und über Nacht bei 0° Stehenlassen wurde die Mutterlauge abpipettiert und der Rückstand mit Äther nachgewaschen: 39 mg schwarz-braune Kriställchen, Smp. 198-199°. Aus der Mutterlauge wurden durch Ätherzugabe weitere 5 mg **22**, Smp. 195-197° erhalten. Gesamtausbeute: 92%. Die erste Kristallfraktion zeigte folgende Eigenschaften: Smp. 198-199° (Zers.). - UV./VIS. (MC, c = 5,1 · 10⁻⁵ bzw. 5 · 10⁻⁴M; s. *Fig. 11* bzw. *11a*): λ_{\max} = 813 (auslaufend bis ~1350 nm/1140), 630 (1260), 488 (2200), 338 (9100), 269 (16700); λ_{\min} = 723 (1010), 594 (1200), 442 (2030), 322 (8700). - IR. (MC, 5%; s. *Fig. 12*): 3060w, 2980m, 2960m, 2940m, 1460m, 1390w, 1380w, 1365m, 1345w, 1235w, 1215m, 1195w, 1170w, 1095s, 1040m, 970w, 625m. - ESR.²²⁾³⁹⁾ (MC, c = 5 · 10⁻⁴M; s. *Fig. 13* bzw. *13a*): zwei Signale: g = 2,0056 ± 0,0005, 5 Linien (Intensitätsverhältnis 1:2:3:2:1), a(N) = 7,63 G, vgl. *Figur 13*: innerhalb der Fehlergrenze identisch mit dem Signal des freien Liganden **2** (Verunreinigung? teilweise Dissoziation von **22**?); g = 1,95 ± 0,01, (sehr breites Signal, ΔH ~ 125 G, vgl. *Fig. 13a*). - Magnetisches Moment⁴²⁾ (c = 3,69 · 10⁻²M): Δv = 5,2 Hz; μ = 1,67 B.M. - MS. (145°): Kein M⁺, 507 (15), 506 (45), 505 (33), 504 (⁵⁸Ni(Ligand)₂? 100), 489 (26), 301 (11), 237 (33), 224 (17), 209 (53), 193 (80), 180 (35), 165 (15), 156 (17), 69 (26), 55 (32), 44 (36), 43 (20), 42 (23), 41 (69) usw.

C₃₉H₆₉Cl₂N₆NiO₁₄ Ber. C 48,01 H 7,13 N 8,62 Cl 7,27%
(975,63) Gef. ,, 47,77 ,, 7,10 ,, 8,41 ,, 7,41%

⁴³) Gelbe Farbe von **4** durch den roten Eisen(II)-phenanthrolinkomplex überdeckt.

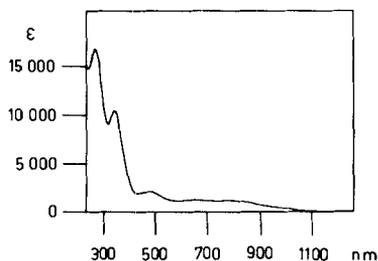


Fig. 11. UV./VIS.-Spektrum von **22** in CH_2Cl_2 ($c = 5,1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$)

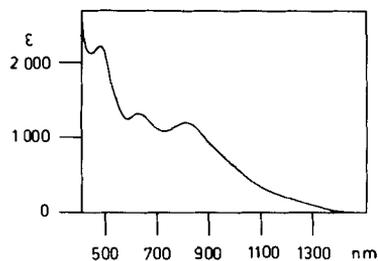


Fig. 11a. VIS.-Spektrum von **22** in CH_2Cl_2 ($c = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$)

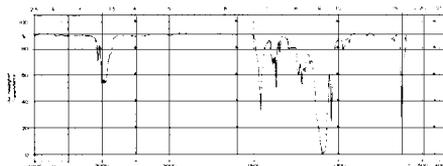


Fig. 12. IR.-Spektrum von **22** in CH_2Cl_2

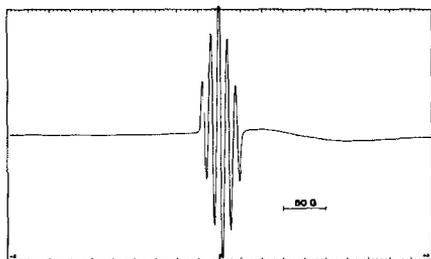


Fig. 13. ESR.-Spektrum²²⁾ von **22** in CH_2Cl_2 bei RT. (Spektrbreite 500 Gauss Gemischspektrum, vgl. Text)

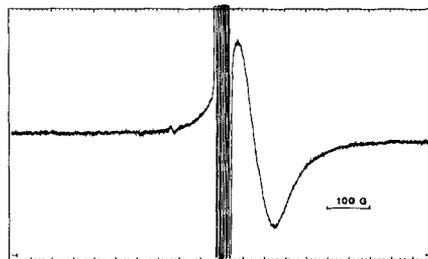


Fig. 13a. ESR.-Spektrum von **22** in CH_2Cl_2 bei RT. (Spektrbreite 1000 Gauss)

Anmerkung bei der Korrektur: Röntgenographische Untersuchungen an Einkristallen **22** zeigten, dass der Komplex in einer trigonalen Raumgruppe ($a \sim 21,4 \text{ \AA}$, $c \sim 30,4 \text{ \AA}$) kristallisiert, die Kristallstruktur in der c -Richtung aber stark ungeordnet ist (Privatmitteilung von Dr. H.B. Bürgi, Lab. f. anorg. Chemie ETHZ).

Zu Schema 7. - Cycloaddition von 4 an Cyclohexadien (4 \rightarrow 23⁴⁴⁾): Zu 6 ml (0,2 mmol) einer Lösung von *in situ* hergestelltem **4** (siehe **2** \rightarrow **4**) wurde in der zur Herstellung verwendeten Apparatur bei -78° unter N_2 eine Lösung von $19 \mu\text{l}$ (0,2 mmol) 1,3-Cyclohexadien (*Fluka, purum*) in 1 ml MC getropft. Nach 10 Min. wurde die Lösung auf RT. aufwärmen gelassen, im RV. auf ca. 1 ml eingengt und dann mit MC über 2 g perchlorathaltiges Aluminiumoxid *Woelm* neutral Akt. III (Aluminiumoxid Akt. I mit der entsprechenden Menge 5proz. wässriger Natriumperchlorat-Lösung versetzt) filtriert. Die ersten 20 ml Eluat wurden isoliert: 75 mg (90%) eines schaumigen Festkörpers. Kristallisation aus 1,5 ml heissem Äthanol (*Fluka, puriss. p.a.*) lieferte 60 mg **23**: farblose Nadeln, Smp. $182\text{--}183^\circ$. Aus den Mutterlaugen wurden weitere 8 mg (Smp. $181\text{--}182^\circ$) **23** kristallin isoliert; Gesamtausbeute: 81%. Die zur Charakterisierung gelangende Probe wurde 1mal aus Äthanol umkrist.: Smp. $183\text{--}184^\circ$ (Zers.), Rf 0,6

⁴⁴⁾ Die Cycloaddition an Cyclopentadien wurde wie jene an 1,3-Cyclohexadien durchgeführt; für Details vgl. [2], S. 108.

(DC., Aluminiumoxid, MC/Aceton 4:1). - IR. (4%); abgebildet in [2], S. 105): 3010m, 2980m, 2960m, 1530s, 1460m, 1445w, 1390m, 1370m, 1350w, 1145m, 1120s, 1090s, 995m, 970m, 955w, 895m, 625m. - ¹H-NMR. (abgebildet in [2], S. 105): 1.4-2.6 (Signalhaufen mit 3s bei 1.52 (H₃C) und 1.49/1.67 (je 2 H₃C)/total 27 H); ~ 5.26 (m/2 H); ~ 6.66 (m/2 olefinische H); bei 5.16 und 6.56 (2m/je ca 1/8 H) sind Signale des diastereomeren Addukts erkennbar (ca. 10%). - MS. (110°): Kein M⁺, 240 (8), 210 (15), 209 (7), 194 (5), 141 (24), 126 (12), 79 (10), 78 (100) usw.

C ₁₉ H ₃₁ ClN ₂ O ₆	Ber. C 54,46	H 7,45	N 6,68	Cl 8,46%
(418,92)	Gef. ,, 54,54	,, 7,50	,, 6,76	,, 8,55%

Analytische Daten des Cyclopentadien-Addukts 24⁴⁴ (Diastereomeren-Gemisch ~ 9:1). Smp. 176-177° (Zers.), Rf ~ 0.6 (DC., Aluminiumoxid, MC/Aceton 3:2). - IR. (5%): 3080w, 3020m, 2980m, 1540s, 1460m, 1430w, 1395w, 1370m, 1350m, 1240m, 1145m, 1120s, 1090s, 1020m, 1000m, 980w, 965m, 955w, 925m, 845m, 660w, 625m. - ¹H-NMR. (abgebildet in [2], S. 109): ~ 1.5-2.6 (Signalhaufen mit 3s bei 1.49/1.64 (je 2 H₃C) und 1.54 (H₃C)/total 25 H); 5.48 (m/2 H); 6.80 (m/2 olefinische H). - ¹³C-NMR. (abgebildet in [2], S. 110): 27,0/27,9 (2 qa); 28,7 (qa); 30,8/31,9 (2t); 40,4 (s); 43,0 (t); 70,8 (s); 90,1 (d); 140,5 (d); 165,8 (s); bei den meisten Signalen befinden sich Satelliten (Intensität ~ 10%) des Diastereomeren. - MS. (< 100°): u.a. 304 (M⁺, 0,8), 240 (14), 66 (100).

C ₁₈ H ₂₉ ClN ₂ O ₆	Ber. C 53,39	H 7,22	N 6,92	Cl 8,76%
(404,89)	Gef. ,, 53,24	,, 7,20	,, 6,99	,, 8,91%

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] P. Gygax & A. Eschenmoser, *Helv.* 60, 507 (1977).
- [2] F. Heinzer, «3,3,6,9,9-Pentamethyl-2,10-diaza-bicyclo[4.4.0]-1-decen-2-oxid-10-oxyl: ein stabiles organisches Radikal», Diss. ETH Zürich Nr. 5876, Juris-Verlag Zürich 1977.
- [3] M. Soukup, «A. Versuche zur Synthese von 2,4-Dicyano-3-amino-vinamidin. - B. Über einige Derivate von 3,3,6,9,9-Pentamethyl-2,10-diaza-bicyclo[4.4.0]-1-decen», Diss. ETH Zürich, erscheint demnächst.
- [4] U. M. Kempe, T. K. Das Gupta, K. Blatt, P. Gygax, D. Felix & A. Eschenmoser, *Helv.* 55, 2187 (1972) (*α*-Chlornitron I), S. Shatzmiller & A. Eschenmoser, *Helv.* 56, 2975 (1973) (*α*-Chlornitron VI) und dazwischen erschienene Arbeiten der *α*-Chlornitron-Reihe.
- [5] M. Petrzilka, «Beitrag zur Chemie der *α*-Chlornitron. Eine Methode zum Aufbau von *α*-Methylen-*γ*-butyrolactonen aus Olefinen», Diss. ETH Zürich Nr. 5239, Juris-Verlag Zürich 1974.
- [6] K. R. Lindner, «Beitrag zur Chemie der *α*-Chlornitron. Eine selektive Amidspaltung», Diss. ETH Zürich Nr. 5701, Juris-Verlag Zürich 1976.
- [7] P. Gygax, «Beitrag zur Chemie der *α*-Chlornitron», Diss. ETH Zürich Nr. 5901, Juris-Verlag Zürich 1977.
- [8] A. Rüttimann, «A. Untersuchungen über die Ag⁺-induzierte Cycloaddition von *α*-Chlornitronen an konjugierte Diene und Triene. - B. Untersuchungen über die photosensibilisierte Oxidation von 1,2-Dimethyl-cyclohexen (I) mit Corrinen als Sensibilisatoren», Diss. ETH Zürich Nr. 5186, Bradford AG Buch- und Offsetdruck, Grabs 1973.
- [9] R. B. Woodward & R. Hoffmann, 'The Conservation of Orbital Symmetry', Verlag Chemie Weinheim 1970, S. 89.
- [10] D. S. Watt, *Tetrahedron Letters* 1974, 707.
- [11] K. Ziegler & H. Ohlinger, *Liebigs Ann. Chem.* 495, 84 (1932).
- [12] H. Oediger, F. Möller & K. Eiter, *Synthesis* 1972, 591.
- [13] J. Walker, *J. chem. Soc.* 1949, 1996; O. Kennard & J. Walker, *ibid.* 1963, 5513.
- [14] A. Reissert, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 2137 (1893); A. Reissert, *ibid.* 27, 979 (1894); K. Janné & P. Ahlberg, *Synthesis* 1976, 452.
- [15] a) E. Vogel, «Zur Stereochemie der E⁻Reaktion», Diss. ETH Zürich Nr. 6123, Bradford AG, Buch- und Offsetdruck, Grabs 1978; b) Ch. Moody & G. Caravatti, unveröffentlicht; c) M. Shibuya, D. Sternbach & F. Jaisli, unveröffentlicht.

- [16] a) *S. Hünig & M. Kiessel*, J. prakt. Chem. 4, 224 (1958); Chem. Ber. 91, 380 (1958); b) *H. K. Hall*, J. Amer. chem. Soc. 79, 5444 (1957); c) *R. W. Alder, P. Bowman, W. R. S. Steele & D. R. Winterman*, J. chem. Soc. Chem. Commun. 1968, 723; *R. W. Alder, N. C. Goode & N. Miller*, J. chem. Soc. Chem. Commun. 1978, 89; *C.-D. Mengler*, Liebigs Ann. Chem. 1974, 1543.
- [17] *R. W. Alder*, Chemistry & Ind. 1973, 983.
- [18] *G. A. Olah, J. Nishimura, Y. K. Mo*, Synthesis 11, 661 (1973).
- [19] *G. Zinner*, Arch. Pharmaz. 296, 57 (1963).
- [20] *E. Wünsch & F. Dress*, Chem. Ber. 99, 110 (1966); *F. Weygand, D. Hoffmann & E. Wünsch*, Z. Naturf. 21b, 426 (1966); *E. Wünsch*, in «Methoden der organischen Chemie» (Houben-Weyl), Bd. XV/2, «Synthese von Peptiden», Teil II, Thieme Stuttgart 1974, S. 111.
- [21] *W. König & R. Geiger*, Chem. Ber. 103, 788 (1970).
- [22] *H. G. Aurich*, Angew. Chem. 79, 825 (1967).
- [23] a) *J. H. Osiecki & E. F. Ullman*, J. Amer. chem. Soc. 90, 1078 (1968); b) *E. F. Ullman, L. Call & J. H. Osiecki*, J. org. Chemistry 35, 3623 (1970); c) *E. F. Ullman, J. H. Osiecki, D. G. B. Boocock & R. Darcy*, J. Amer. chem. Soc. 94, 7049 (1972).
- [24] *W. Wong & S. F. Watkins*, J. chem. Soc. Chem. Commun. 1973, 888.
- [25] *J. Löliger & R. Scheffold*, J. chem. Educ. 49, 646 (1972).
- [26] *H. G. Aurich & P. Höhleim*, Tetrahedron Letters 1974, 279.
- [27] *A. Kaufmann*, Helv. 29, 1137 (1946).
- [28] *W. Simon*, Helv. 41, 1835 (1950); *P. Wegmann & W. Simon*, *ibid.* 45, 962 (1962).
- [29] *H. G. Aurich & F. Baer*, Chem. Ber. 101, 1770 (1968); *H. G. Aurich, H. Forster, A. Lotz & W. Weiss*, *ibid.* 106, 2832 (1973).
- [30] *L. F. Fieser & H. Fieser*, 'Reagents for Organic Synthesis', Vol. 1, J. Wiley & Sons, New York 1967, S. 196.
- [31] *R. S. Nicholson & I. Shain*, Analyt. Chemistry 36, 706 (1964).
- [32] *F. P. Dwyer & H. A. McKenzie*, J. Proc. Roy. Soc. New South Wales 81, 93 (1947).
- [33] *B. Krätler*, «Eine elektrochemische Redox-Simulation der lichtinduzierten A/D-Secocorrin → Corrin-Cycloisomerisierung», Diss. ETH Zürich Nr. 5877, Juris-Verlag Zürich 1977.
- [34] *B. Jaun*, «Spektroskopische Untersuchungen von Kationradikalen enolisierter Chlorophyll-derivate», Diss. ETH Zürich Nr. 6259, erscheint 1978.

272. New Sesquiterpene Alcohols from *Galbanum* Resin; the Occurrence of C(10)-epi-Sesquiterpenoids

by Alan F. Thomas and Michel Ozainne

Firmenich SA, Research Laboratory, 1211 Geneva 8, Switzerland

(4.X.78)

Summary

(+)- β -Eudesmol (7), (+)-10-epi-elemol (8), (-)-(Z)-dihydrofarnesol (3), and an alcohol believed to be a guai-9-en-11-ol (4) have been isolated from *Galbanum* resin. Together with (-)- β -dihydroagarofuran (1) and epi-ligulyl oxide (13) (reported naturally occurring for the first time), 10-epi-elemol (8) and 10-epi-junol (2) involve the enantiomeric stereochemistry at C(10) compared with β -eudesmol 7, and guaiol 5, the major sesquiterpene alcohol of *Galbanum*.
