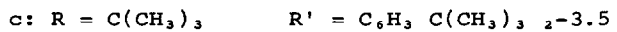
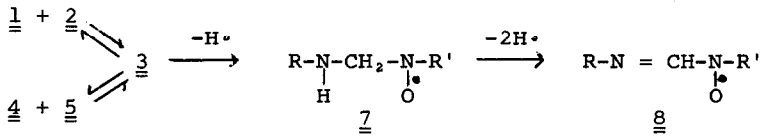


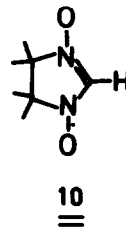
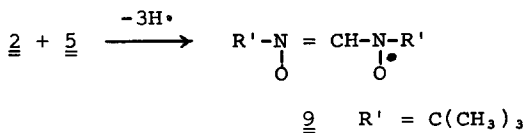


eines Gemisches von 4 ( $R = C(CH_3)_3$ ) und 5 ( $R' = C(CH_3)_3$ ) wurde zunächst das primäre Oxidationsprodukt 7a ( $a^N = 13.25$  G (1N);  $a^H = 3.5$  G (2H)) beobachtet, nach einiger Zeit bildete sich statt seines Spektrums das von 8a aus.



Durch dieses Verfahren der oxidativen Kupplung zweier Komponenten sind Amidinyl-N-oxide auf einem einfachen Wege zugänglich. Auf die gleiche Weise gelang auch die Darstellung des ersten acyclischen Amidinyl-N.N'-dioxids (Nitronyl-nitroxids).

Obwohl bei der Oxidation einer benzolischen Lösung von 6 mit Bleidioxid nur Di-tert-butyl-aminyloxid gebildet wurde, konnten wir bei der Umsetzung einer etwa  $10^{-1}$  m Lösung von N-Methylen-tert-butylamin-N-oxid (2) mit einem relativ großem Ueberschuß an tert-Butylhydroxylamin (5) in Gegenwart von Bleidioxid das N.N'-Di-tert-butyl-formamidinyl-N.N'-dioxid 9 nachweisen. Das ESR-Spektrum dieses Radikals (Abb.) bleibt etwa einen Tag lang unverändert erhalten, danach wird es von den Signalen von Zersetzungsprodukten überlagert. Die Kopplungskonstanten ( $a^N = 6.50$  G (2N);  $a^H = 4.13$  G (1H)) ähneln denen des entsprechenden cyclischen Amidinyl-N.N'-dioxids 10 <sup>7)</sup> ( $a^N = 7.26$  G (2N);  $a^H = 3.44$  G (1H), der g-Faktor von 2.00669 fällt in den Erwartungsbereich für Amidinyl-N.N'-dioxide <sup>8)</sup>.



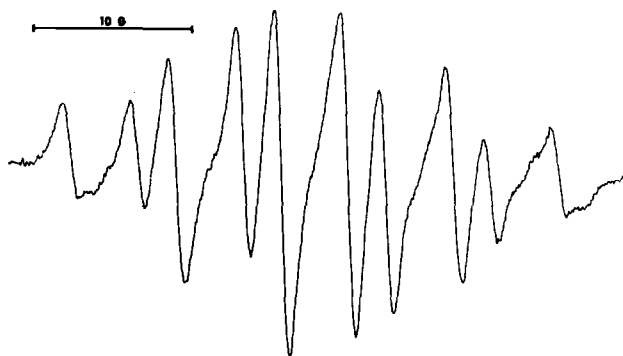
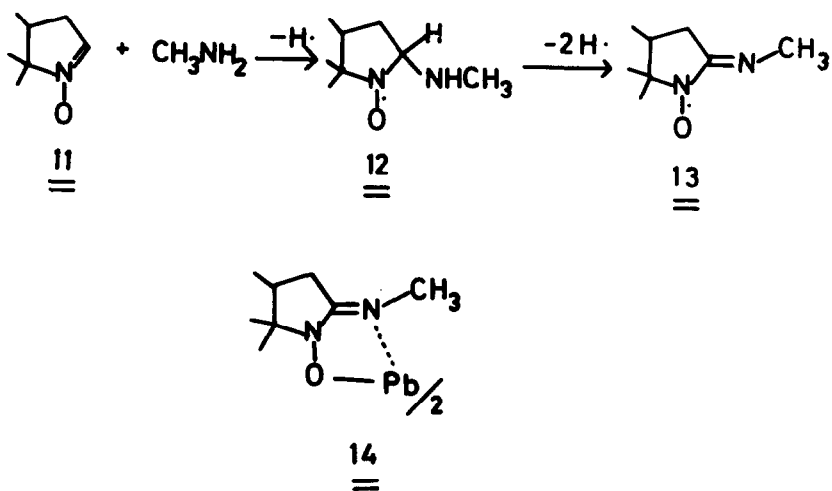


Abb. 1 ESR-Spektrum von 9 in Benzol bei 20° C

Das Verfahren der oxidativen Kupplung ist nicht auf N-Methylenamin-N-oxide 2 beschränkt. So führt die Umsetzung von 4.5.5-Trimethyl-1-pyrrolin-1-oxid (11)<sup>9)</sup> mit gasförmigem Methylamin in Gegenwart von Bleidioxid in benzolischer Lösung über das primäre Oxidationsprodukt 12<sup>10)</sup> ( $a^N = 13.5 \text{ G (1N)}$ ;  $a^N = 2.38 \text{ G (1N)}$ ;  $a^H = 13.5 \text{ G (1H)}$ ) zum Aminyloxid 13 ( $a^N = 8.60 \text{ G (1N)}$ ;  $a^N = 3.40 \text{ G (1N)}$ ;  $a^H = 6.45 \text{ G (3H)}$ ;  $a^H = 1.10 \text{ G (1\gamma-H)}$ ).



Bei der Durchführung der Reaktion im präparativen Maßstab konnten wir den Bleikomplex 14<sup>11)</sup> isolieren, der sich mit Bleidioxid zu 13 oxidieren läßt. Das legt die Vermutung nahe, daß die Bildung von entsprechenden Bleikomplexen zumindest bei der Radikalbildung aus Nitron- und Amin-Komponente eine wichtige Rolle spielt.

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

#### Literatur:

- 1) Aminyloxide XVIII: H.G. Aurich und J. Trösken, Tetrahedron, in Vorbereitung
- 2) Aus der geplanten Dissertation P. Höhle, Marburg
- 3) Dargestellt nach dem Verfahren von: J.E. Baldwin, A.K. Qureshi und B. Sklarz, J.Chem.Soc. C 1969, 1073. Das Nitron wurde bereits zum Abfangen von kurzlebigen Radikalen unter Bildung von Aminyloxiden benutzt: G.R. Chalfont, M.J. Perkins und A. Horsfield, J.Chem.Soc. B 1970, 401
- 4) G. Zinner und U. Dybowski, Arch. Pharm. (Weinheim) 304, 877 (1971) s.a. C.A. 76, 72 145t (1972)
- 5) H.G. Aurich, Angew. Chem. 79, 825 (1967), intern. Edit. Dargestellt durch Oxidation von N.N'-Di-tert-butyl-formamidin mit PbO<sub>2</sub> in Gegenwart von Luftsauerstoff (U. Grigo, unveröffentlichte Versuche) und durch Oxidation von N.N'-Di-tert-butyl-formamidin-N-oxid (G. Waßmuth, unveröffentlichte Versuche).
- 6) H.G. Aurich und F. Baer, Chem. Ber. 101, 1770 (1968)
- 7) D.G.B. Boocock, R. Darcy und E.F. Ullman, J.Amer.Chem.Soc. 90, 5945 (1968)
- 8) J.H. Osiecki und E.F. Ullman, J.Amer.Chem.Soc. 90, 1078 (1968)
- 9) R. Bonnett, R.F.C. Brown, V.M. Clark, I.O. Sutherland und Sir Alexander Todd, J.Chem.Soc. 1959, 2094
- 10) Ein strukturell ähnliches Aminyloxid ist bereits in der Literatur erwähnt: E.G. Janzen, C.A. Evans und J.I-P. Liu, J.Magn.Res. 9, 513 (1973)
- 11) Die Struktur der Verbindung ist durch Elementaranalyse und Massenspektrum abgesichert.