

AMINYLOXIDE (NITROXIDE)---XXXI¹

UNTERSUCHUNG DER SPINDICHTEVERTEILUNG IN VERSCHIEDENEN AMINYLOXID-TYPEN MIT HILFE ¹⁷O-MARKIERTER RADIKALE

H. G. AURICH* und H. CZEPLUCH²

Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg, D-3550 Marburg/Lahn, Hans-Meerwein-Str., West
Germany

(Received in Germany 11 July 1979)

Abstract—¹⁷O-Labelled aminyloxides **4** and **7** have been prepared either by direct reaction of the intermediate aminyl radicals **3** and **6** generated by various methods, with ¹⁷O-enriched oxygen, or by spin trap reactions performed with ¹⁷O-labelled 2-methyl-2-nitrosopropane (**8**) and 2-methyl-2-nitropropane (**13**) respectively. Reaction of ¹⁷O-labelled *tert*-butylhydroxylamine with phosgen yielded **11** which was transformed to the radicals **4d** and **4f**. Using equations (3) and (4) the spin density $\rho_{\text{NO}}^{\text{N}}$ and $\rho_{\text{NO}}^{\text{O}}$ was derived for some dialkylaminyloxides (for instance **4c** X=CF₃) and *tert*-butylaminyloxides with conjugated groups (4 X=CO R, COCl, COOR, COONR₂, C≡N). The spin density distribution in these radicals is discussed. An attempt to calculate the spin density in radicals **4** (X=OR, NR₂ and SR) with aid of (3) and (4) yields too large values. For this reason we suggest that the aminyloxide group is non-planar in these radicals.

Für Aminyloxide wird die Verbindung zwischen den experimentell ermittelten Kopplungskonstanten a_{NO}^{N} und a_{NO}^{O} und den Spindichten $\rho_{\text{NO}}^{\text{N}}$ und $\rho_{\text{NO}}^{\text{O}}$ durch die Beziehungen (1) und (2) hergestellt.³

$$a_{\text{NO}}^{\text{N}} = Q_{\text{NN}}^{\text{N}} \times \rho_{\text{NO}}^{\text{N}} + Q_{\text{OO}}^{\text{N}} \times \rho_{\text{NO}}^{\text{O}} \quad (1)$$

$$a_{\text{NO}}^{\text{O}} = Q_{\text{OO}}^{\text{O}} \times \rho_{\text{NO}}^{\text{O}} + Q_{\text{NN}}^{\text{O}} \times \rho_{\text{NO}}^{\text{N}} \quad (2)$$

Da jedoch für Aminyloxide einheitliche und zuverlässige Werte für die Q-Parameter bisher nicht zugänglich waren, haben wir versucht, mit Hilfe der vereinfachten Beziehungen (3) und (4) und den von uns auf empirischem Wege abgeleiteten Q-Parametern⁴ Aussagen über die Spindichteverteilung in Aminyloxiden in erster Näherung zu machen.

$$a_{\text{NO}}^{\text{N}} = Q_{\text{NN}}^{\text{N}} \times \rho_{\text{NO}}^{\text{N}} \quad Q_{\text{NN}}^{\text{N}} = 33.1 \text{ G} \quad (3)$$

$$a_{\text{NO}}^{\text{O}} = Q_{\text{OO}}^{\text{O}} \times \rho_{\text{NO}}^{\text{O}} \quad Q_{\text{OO}}^{\text{O}} = 35.3 \text{ G} \quad (4)$$

Aus der Anwendbarkeit dieser Beziehungen auf ganz unterschiedliche Aminyloxid-Typen⁴⁻⁶ hatten wir den Schluss gezogen, dass in diesen Radikaltypen die Aminyloxidgruppe in Lösung die gleiche Geometrie besitzt. Da in einigen von ihnen auch im festen Zustand die Aminyloxidgruppe planar ist, wie die Daten der Kristallstrukturanalyse zeigen,⁷ sollten diese Aminyloxide in Lösung alle angenähert planar sein. Eine pyramidale Aminyloxidgruppe würde dagegen infolge des s-Anteils am Orbital, in dem sich das ungepaarte Elektron befindet, zu einem erhöhten a^{N} -Wert führen, so dass (3) und (4) mit den angegebenen Parametern nicht mehr angewandt werden können, wie wir für einige bicyclische Aminyloxide zeigen konnten.⁸

Wir haben nun insbesondere ¹⁷O-markierte Aminyloxide dargestellt, deren abweichende Stickstoffkopplungskonstanten auf strukturelle

Besonderheiten hindeuten, um so Aussagen über die Spindichteverteilung und über die Geometrie von weiteren Aminyloxid-Typen zu erhalten. Während unserer Untersuchungen wurde Kritik an diesem Verfahren geäußert und---basierend auf einigen Untersuchungen an Acylaminyloxiden der Schluss gezogen, dass die von uns als Referenz benutzten Dialkylaminyloxide merklich nicht-planar seien, was mit Rechnungen über die Geometrie dieser Radikale und mit kristallographischen Untersuchungen nicht unvereinbar wäre.⁹ Wir werden auf diese Kritik im Rahmen dieser Arbeit eingehen.

Darstellung und ESR-Kopplungskonstanten der ¹⁷O-markierten Aminyloxide

Die meisten der untersuchten Aminyloxide waren bereits bekannt,⁴ die Darstellung der ¹⁷O-markierten Radikale musste jedoch in vielen Fällen auf anderen Wegen vorgenommen werden. Die Markierungen wurden wie folgt durchgeführt:

(1) durch Umsetzung von intermediär erzeugten Aminylradikalen mit O₂-Gas, in dem das ¹⁷O-Isotop angereichert war, direkt im ESR-Röhrchen. Die Aminyl-Radikale wurden entweder durch Wasserstoffabstraktion aus den entsprechenden Aminen **1** (A), photolytische Spaltung der N-Chloramine **2** (B) oder des N-Nitrosamins **5** (C) erhalten.

(2) ausgehend von ¹⁷O-markiertem 2-Methyl-2-nitrosopropan (**8**) durch eine Spin-trap-Reaktion von X oder Addition des Restes HX unter oxidativen Bedingungen (D).

(3) ausgehend von ¹⁷O-markiertem *tert*-Butylhydroxylamin (**10**) durch Umsetzung mit Phosgen über das N-*tert*-Butyl-N-chlorcarbonylhydroxylamin (E).

(4) ausgehend von ¹⁷O-markiertem 2-Methyl-2-nitropropan (**13**) durch Spin-trapping von Triethylsilyl- oder Trimethylstannyl-Radikalen (F).

*Die Literaturzitate in Tabelle 1 beziehen sich auf die unmarkierten Radikale (mit Ausnahme von Lit.⁴)

Tabelle 1. Kopplungskonstanten der ^{17}O -markierten Aminyloxide **4**, **7** und **18** (in Gauss)

	R-N X		Meth.	LM	Temp.	a_{NO}^{O}	a_{NO}^{N}	$a^{\text{Sonst.}}$
	O	X						
4a ¹⁰	Bu ^t	CH ₃	(A)	(1)	R.T.	19.35	15.57	11.58 (3H)
4b	Bu ^t	CH(SH)CH ₃ ^{a)}	(D)	(1)	-20°C	20.30	13.90	3,75 (1H); 0.25 ^{b)}
4c ¹¹	Bu ^t	CF ₃	(D)	(1)	R.T.	21.25	12.25	12.25 (3F)
4d ¹²	Bu ^t	COCl	(E)	(2)	R.T.	20.80	6.75	-
4e ¹³	Bu ^t	COOCH ₃	(B)	(1)	-30°C	21.50	9.30	-
4f	Bu ^t	CONC ₅ H ₁₀ ^{c)}	(E)	(3)	R.T.	20.25	11.55	-
4g ¹⁴	Bu ^t	COCH ₃	(B)	(4)	R.T.	20.30 ⁴	7.75	-
4h ¹⁵	Bu ^t	C≡N	(A)	(1)	R.T.	20.60	9.25	1.70 (1N)
4i ¹⁶	Bu ^t	SO ₂ C ₆ H ₅	(B)	(5)	0°C	21.20	11.90	-
4k ¹⁷	Bu ^t	PO(OCH ₃) ₂	(D)	(1)	R.T.	21.00	10.10	12.80 (1P)
4l ¹⁸	Bu ^t	NC ₅ H ₁₀ ^{c)}	(D)	(6)	R.T.	19.20	18.20	0.88 (1N); 0.88 (2H)
4m ¹⁹	Bu ^t	SC ₂ H ₅	(D)	(1)	-50°C	17.95	18.00	-
4n ²⁰	Bu ^t	OCH ₃	(A)	(7)	-60°C	18.35	29.85	1.56 (3H)
4o	Bu ^t	OSi(C ₂ H ₅) ₃ ^{d)}	(F)	(5)	0°C	18.10	29.30	5.80 (1 O)
4p ²¹	Bu ^t	OSi(CH ₃) ₃ ^{d)}	f)	(5)	-70°C	g)	29.20	6.60 (1 O)
4r ²¹	Bu ^t	OSn(CH ₃) ₃ ^{e)}	(F)	(5)	R.T.	12.85	29.20	-
4s ⁴	Bu ^t	CH=N-Bu ^t	f)	(8)	R.T.	19.30	9.30	3.25 (1N); 1.30 (1H)
7 ²²	CH ₃	COCH ₃	(C)	(1)	-70°C	20.50	7.25	8.50 (3H)
18	CH ₃	CH=N-Bu ^t	f)	(1)	R.T.	-	8.90	3.60 (1N); 1.25 (1H); 9.00 (3H)

a) g-Faktor = 2.0063 b) mehrere H c) NC₅H₁₀ = Piperidyl

d) g-Faktor = 2.0054 e) g-Faktor = 2.055 f) siehe Text

g) nicht genau bestimmbar, die O-Satellitenlinien sind sehr stark verbreitert.

(1) Toluol (2) Benzol (3) Benzol/Piperidin 5:2 (4) n-Pentan

(5) n-Hexan (6) Piperidin (7) n-Hexan/Di-tert-butylperoxid 3:1

(8) Benzol/Di-tert-butylperoxid 5:1

(b) *Aminyloxide mit erweitertem Delokalisierungsbereich.* In Aminyloxiden mit C=N-, C≡N oder C=O Gruppierung ist eine Delokalisierung des ungepaarten Elektrons in diese Gruppe möglich. Die Spindichteverteilung kann hier mit Hilfe der Grenzformeln A-E beschrieben werden (für -C≡N analog).

Tatsächlich konnten wir für **4s** eine erhebliche Spindichte am Stickstoffatom der Iminogruppe ermitteln. Mit der Annahme einer negativen Spindichte am C-Atom der Iminogruppe ergab eine Summierung der erhaltenen Werte 0.992.⁴ Dass die Delokalisierung in die Iminogruppe dabei praktisch ausschliesslich auf Kosten der Spindichte am Aminyloxid-Stickstoff erfolgt, wie ein Vergleich mit **4a** zeigt, lässt sich durch den direkten Zusammenhang zwischen den Grenzformeln B und C gut veranschaulichen. Ein Ersatz der =N-R-Gruppierung durch das elektronegativer O-Atom in Acylaminyloxiden sollte das Gewicht der Grenzformeln B und C reduzieren und die

Spindichteverteilung mehr nach A, D und E verschieben. Entsprechend findet man beim Vergleich von **4s** und **4g** eine Zunahme von $\rho_{\text{NO}}^{\text{O}}$ und eine

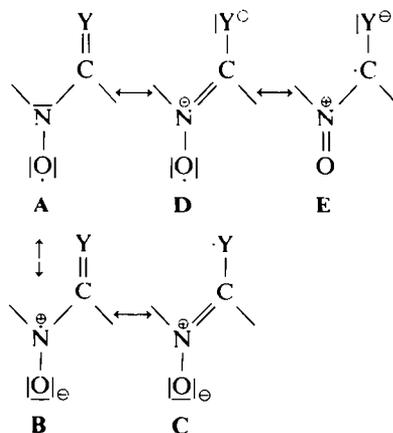


Tabelle 2. Spindichteverteilung in den Aminyloxiden **4a-h** und **4s**

$\text{Bu}^t-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{N}}}-\text{X}$		$\rho_{\text{NO}}^{\text{O}}$	$\rho_{\text{NO}}^{\text{N}}$	ρ^{X}	$\Sigma \rho$	
4a	-CH ₃	0.548	0.470	-	1.018	
4b	-CH(SH)CH ₃	0.575	0.420	-	0.995	
4c	-CF ₃	0.612	0.370	-	0.982	
4s^a	-CH=N-Bu ^t	0.547	0.281	0.212 ^{a)}	-0.048 ^{b)}	0.992
4h	-C≡N	0.584	0.280	0.090 ^{a)}	+0.046 ^{b)} d)	-
4g	-CO-CH ₃	0.575	0.234	≈0.120 ^{c)}	≈+0.07 ^{d)}	-
4d	-CO-Cl	0.598	0.204	0.198 ^{e)}	-	-
4e	-CO-OCH ₃	0.609	0.251	0.140 ^{e)}	-	-
4f	-CO-NC ₃ H ₁₀	0.574	0.349	0.077 ^{e)}	-	-

a) $\rho_{\text{X}}^{\text{N}}$ b) $\rho_{\text{X}}^{\text{C}}$ c) $\rho_{\text{X}}^{\text{O}}$ in Analogie zu ρ abgeschätzt

d) $\rho_{\text{X}}^{\text{C}}$ aus der Differenz zu $\Sigma \rho = 1$ abgeschätzt

e) $\rho_{\text{X}}^{\text{O}} + \rho_{\text{X}}^{\text{C}}$ aus der Differenz zu $\Sigma \rho = 1$

Abnahme von $\rho_{\text{NO}}^{\text{N}}$. Der von Perkins⁹ für das Benzoyl-*tert*-butylaminyloxid abgeleitete Wert von $\rho_{\text{CO}}^{\text{O}} \approx 0.12$ lässt sich sicher auf die analoge Verbindung **4g** übertragen und zeigt den erwarteten Rückgang von ρ^{Y} an. Damit müsste für die Spindichte am Carbonylkohlenstoff $\rho_{\text{CO}}^{\text{C}}$ ein positiver Wert von etwa 0.07 resultieren. Das steht zumindest nicht im Widerspruch zu der qualitativen Voraussetzung einer Zunahme von $\rho_{\text{CO}}^{\text{C}}$ beim Übergang von **4s** nach **4g** entsprechend dem grösseren Gewicht der Grenzformel E. Genau dieser Punkt wird jedoch in Lit⁹ bestritten. Man geht—unter Nichtberücksichtigung der oben angeführten stärkeren Gewichtung der Grenzformel E—davon aus, dass in Analogie zu den Amidinyloxiden auch in Acylaminyloxiden eine negative Spindichte am Carbonylkohlenstoffatom resultieren müsste und bezieht sich ausserdem auf eine INDO-Rechnung für das Formyl-aminyloxid. Da wir zur Zeit keine Möglichkeit der experimentellen Überprüfung der Frage des Vorzeichens von $\rho_{\text{CO}}^{\text{C}}$ sehen, haben wir eine

Berechnung der Spindichteverteilung nach der Methode von McLachlan²⁴ mit den von uns abgeleiteten allgemein anwendbaren Parametern²⁵ durchgeführt. Ausgehend von der Rechnung für **4s** mit dem Coulomb-Parameter $h^{\text{Y}} = 0.35$ für $\text{Y}=\text{NR}$,^a die mit den experimentellen Werten für **4s** gut übereinstimmt, lassen sich durch Erhöhung dieses Wertes auf $h^{\text{Y}} = 1.0$ für $\text{Y}=\text{O}$ (ein entsprechend der höheren Elektronegativität des O-Atoms für die Carbonylgruppe üblicher Wert²⁶) unter Beibehaltung aller anderen Parameter die in der Tabelle 3 (2. Zeile) angegebenen Werte berechnen. Besonders bemerkenswert ist dabei, dass bereits mit $h^{\text{Y}} = 0.6$ $\rho_{\text{C-Y}}^{\text{C}} \approx 0$ und mit $h^{\text{Y}} = 0.7$ eine positive Spindichte für $\rho_{\text{C-Y}}^{\text{C}}$ resultiert. Eine geringfügige Veränderung von k_{2-3} und k_{3-4} führt dann zu Werten, die recht gut mit den in Tabelle 2 für **4g** angegebenen Werten übereinstimmen.

Unter diesen Gesichtspunkten erscheint eine negative Spindichte am Carbonylkohlenstoffatom

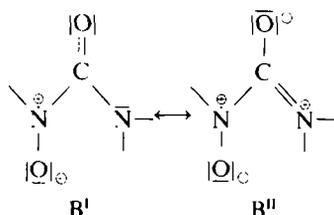
Tabelle 3. Berechnete Spindichten für Radikale $\text{Bu}^t-\text{N}^2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{Y}^4$

Y	h_1^{O}	h_2^{N}	h_4^{Y}	k_{1-2}	k_{2-3}	k_{3-4}	$\rho_{\text{NO}}^{\text{O}}$	$\rho_{\text{NO}}^{\text{N}}$	ρ^{C}	ρ^{Y}
RN	1.2	1.5	0.35	1.6	1.05	1.35	0.546	0.288	-0.040	0.206
O	1.2	1.5	1.0	1.6	1.05	1.35	0.573	0.208	+0.074	0.145
O	1.2	1.5	1.0	1.6	0.95	1.40	0.575	0.236	+0.064	0.124

^aDie im Vergleich zu unseren früheren Berechnungen²⁵ leicht veränderten Parameter ergeben eine noch bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Werten.

doch recht unwahrscheinlich. Tatsächlich haben die McLachlan-Rechnungen unter weitgehender Anwendung einheitlicher Parameter bei der Berechnung der Spindichte von Aminyloxiden bisher immer zu befriedigenden Übereinstimmungen mit den experimentell ermittelten Spindichten geführt. Dagegen führten INDO-Rechnungen nicht immer zu zuverlässigen Ergebnissen. So hat z.B. Hudson mit dieser Methode für das Bromcarbonyl-*tert*-butylaminoyloxid einen a_{NO}^{N} Wert von 2.2 G berechnet, während er einen experimentellen Wert von 6.8 G gefunden hatte.²⁷

Die für das *tert*-Butyl-chlorcarbonylaminoyloxid (**4d**) von uns ermittelten Spindichten (Tabelle 2) entsprechen den Erwartungen, wenn man berücksichtigt, dass ein Ersatz der Methylgruppe durch das Chloratom infolge des induktiven Effekts insbesondere eine stärkere Gewichtung der Grenzformel A im Vergleich zu B zur Folge haben sollte. Dagegen reduziert die Dialkylamino-gruppierung in **4f** die Delokalisierung des ungepaarten Elektrons in die Carbonylgruppierung erheblich, weil hier die Delokalisierung des freien Elektronenpaares der Aminogruppierung stärker zum Zuge kommt. ($B^I \leftrightarrow B^{II}$). Als Folge davon tritt offensichtlich eine Verdrillung der Aminocarbonylgruppe gegen die Aminoyloxidgruppierung auf, wie sie von Janzen²⁸ belegt wurde. Allerdings sollte die Verdrillung nur so gross sein, dass doch noch eine deutliche Delokalisierung des ungepaarten Elektrons in die Carbonylgruppe möglich ist.



Die Methoxycarbonylgruppe vereinigt den induktiven Effekt des Chloratoms und den mesomeren Effekt der Aminogruppe, wodurch eine im Vergleich zu **4d** und **g** verringerte Delokalisierung des ungepaarten Elektrons in die C=O-Gruppe, aber auch eine besonders hohe Spindichte $\rho_{\text{NO}}^{\text{O}}$ verursacht wird.

Besonders interessant ist die Spindichteverteilung im *tert*-Butylcyanaminoyloxid **4h**. Rieger und Fraenkel haben für die Spindichte $\rho_{\text{CN}}^{\text{N}}$ in Nitrilanionradikalen die Näherungsbeziehung (5) abgeleitet.²⁹

$$a_{\text{CN}}^{\text{N}} = 18.9 \times \rho_{\text{CN}}^{\text{N}} \quad (5)$$

$$a_{\text{CN}}^{\text{N}} = 23.1 \times \rho_{\text{CN}}^{\text{N}} - 6.8 \times \rho_{\text{CN}}^{\text{C}} \quad (6)$$

Mit dieser Beziehung und $a_{\text{CN}}^{\text{N}} = 1.7 \text{ G}$ erhält man $\rho_{\text{CN}}^{\text{N}} = 0.09$, so dass sich $\rho_{\text{CN}}^{\text{C}} = +0.046$ aus der Differenz zu 1 ergibt. Setzt man die so erhaltenen Werte zur Kontrolle in die Beziehung (6) ein, so ergibt sich daraus $a_{\text{CN}}^{\text{N}} = 1.76 \text{ G}$, ein Wert, der sehr gut mit den experimentell ermittelten von 1.7 G übereinstimmt. Jeder negative Wert für $\rho_{\text{CN}}^{\text{C}}$ würde dagegen zu einer erheblichen Diskrepanz führen. Tatsächlich hatten auch Rieger und Fraenkel bei von ihnen

untersuchten Anionradikalen aromatischer Nitrile mit einer Ausnahme nur positive Spindichten für das Nitrilkohlenstoffatom berechnet.²⁹

Ein Vergleich der Spindichten von **4s** und **4h** zeigt auch hier wieder, dass die Erhöhung der Elektronegativität von Y zu einer Verringerung von $\rho_{\text{X}}^{\text{N}}$ und zu einer Erhöhung von $\rho_{\text{NO}}^{\text{O}}$ und $\rho_{\text{X}}^{\text{C}}$ führt. Wir werten dieses Ergebnis als eine weitere Stütze für die Annahme einer positiven Spindichte am Carbonyl-C-Atom auch im Fall der Acylaminoyloxide. Das Hauptargument in Lit.⁹ ist, dass beim Vergleich von Benzoyl-*tert*-butylaminoyloxid (I) und Di-*tert*-butylaminoyloxid (II) das Verhältnis $a_{\text{I}}^{\text{N}}/a_{\text{II}}^{\text{N}} \approx 0.52$ von dem Verhältnis $a_{\text{I}}^{2-13\text{C}}/a_{\text{II}}^{2-13\text{C}} \approx 0.77^a$ abweicht.⁹

Da nach Lit.⁹ "die Spindichte an einem sp^2 -hybridisierten Atom normalerweise auch von den Aufspaltungen der Nachbaratome widerspiegelt wird", sollte dieses Missverhältnis mit der Nichtplanarität am N-Atom von Dialkylaminoyloxiden in Zusammenhang gebracht werden. Wir sind dagegen der Meinung, dass die Kopplungskonstante eines α -C-Atoms viel weniger gut als Mass für die Spindichte $\rho_{\text{NO}}^{\text{N}}$ am benachbarten N-Atom geeignet ist als a_{NO}^{N} selbst, da $a^{2-13\text{C}}$ durch zwei voneinander relativ unabhängige Effekte verursacht wird (Spin-polarisation der N C_{α} -Bindung und Hyperkonjugation mit der C_{α} - C_{β} -Bindung).³⁰ Das zeigt sich am deutlichsten in der Tatsache, dass für Methyl-*n*-octylaminoyloxid ($a_{\text{NO}}^{\text{N}} = 15.1 \text{ G}$, $a_{\text{CH}_3}^{13\text{C}} = 6.1 \text{ G}$) und Methyl-[D₆]-phenylaminoyloxid ($a_{\text{NO}}^{\text{N}} = 10.7$, $a_{\text{CH}_3}^{13\text{C}} = 6.0 \text{ G}$) praktisch die gleichen α -¹³C-Kopplungen gefunden werden,³¹ obwohl $\rho_{\text{NO}}^{\text{N}}$ hier mit Sicherheit deutlich verschieden ist.

Während bei der von Rassat³¹ in verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführten Messreihe von α -¹³C-markiertem Di-*tert*-butylaminoyloxid $a^{2-13\text{C}}$ mit zunehmender Lösungsmittelpolarität deutlich stärker ansteigt als a_{NO}^{N} , wurde für a_{NO}^{N} und $a^{2-13\text{C}}$ ein proportionaler Anstieg gefunden. Um die Existenz einer Korrelation zwischen a_{NO}^{N} und der β -H-Kopplung einerseits und der α -O-Kopplung andererseits zu überprüfen, haben wir ¹⁵O-markiertes *tert*-Butyl-methylaminoyloxid in verschiedenen Lösungsmitteln vermessen und mit Hilfe der Beziehung

$$a_{\text{CH}_3}^{\text{H}} = 27.36 \rho_{\text{NO}}^{\text{N}} \quad (7)$$

die Ermittlung von $\rho_{\text{NO}}^{\text{N}}$ versucht. Als Q-Parameter ($Q_{\text{N-CH}_3}^{\text{N}} = 27.36 \text{ G}$) wurde der Wert der Protonenkopplung des Dimethylaminyl-Radikals³² ($\rho^{\text{N}} = 1$) benutzt. Die Kopplungskonstanten und die mit den Beziehungen (3) und (7) abgeleiteten Spindichten sind in der Tabelle 4 gegenübergestellt.

Grundsätzlich erhält man mit (3) einen Wert für $\rho_{\text{NO}}^{\text{N}}$, der zu einer um etwa 2% zu hohen Gesamtspindichte führt, der Wert für die Gesamtspindichte bleibt aber für alle Lösungsmittel praktisch gleich. Dagegen liegt der mit (7) ermittelte Wert für $\rho_{\text{NO}}^{\text{N}}$ im Durchschnitt um 2% zu niedrig, der Wert der Gesamtspindichte nimmt aber mit fallender Lösungsmittelpolarität (fallenden a_{NO}^{N} und $a_{\text{CH}_3}^{\text{H}}$) deutlich ab. a_{NO}^{N} und $a_{\text{CH}_3}^{\text{H}}$ verhalten sich hier also nicht proportional.

Besonders deutlich wird diese Diskrepanz, wenn man versucht, $\rho_{\text{NO}}^{\text{N}}$ für 7 zu bestimmen. Beziehung (3) ergibt hier $\rho_{\text{NO}}^{\text{N}} = 0.219$, aus dem Wert von $a_{\text{CH}_3}^{\text{H}} = 8.50 \text{ G}$ würde man mit (7) $\rho_{\text{NO}}^{\text{N}} = 0.311$ erhalten.

^aIn Lit.9 wird irrtümlicherweise 0.66 angegeben.

Tabelle 4. Kopplungskonstanten von **4a** in verschiedenen Lösungsmitteln (in Gauss) und mit den Beziehungen (3) bzw. (7) abgeleitete Spindichten

					(3)		(7)	
	a_{NO}^{O}	$\rho_{\text{NO}}^{\text{O}}$	a_{NO}^{N}	$\rho_{\text{NO}}^{\text{N}}$	Σg	$a_{\text{CH}_3}^{\text{H}}$	$\rho_{\text{NO}}^{\text{N}}$	Σg
Toluol	19.35	0.548	15.57	0.470	1.018	11.58	0.423	0.971
THF	19.20	0.544	15.63	0.472	1.016	11.63	0.425	0.969
CH ₃ CN	18.90	0.535	16.03	0.484	1.019	12.15	0.444	0.979
C ₂ H ₅ OH	18.70	0.530	16.25	0.491	1.021	12.63	0.461	0.991
CH ₃ OH	18.60	0.527	16.38	0.495	1.022	12.75	0.466	0.993

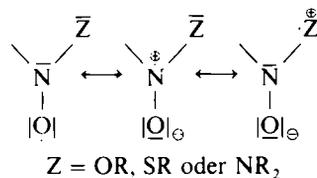
Um die Brauchbarkeit der Beziehung (7) für die Ermittlung von $\rho_{\text{NO}}^{\text{O}}$ bei anderen Aminyloxid-Typen abzuschätzen, haben wir das Aminyloxid **18** herangezogen. Da eine ¹⁷O-Markierung von **18** extrem schwierig wäre und zu einem sehr komplizierten Spektrum führen sollte, haben wir die ¹⁷O-Kopplung von **4s** zur Abschätzung der Spindichte $\rho_{\text{NO}}^{\text{O}}$ von **18** benutzt. Ein Vergleich der übrigen Kopplungskonstanten von **18** und **4s** zeigt, dass das sicher zulässig ist. Während die aus a_{NO}^{N} mit (3) abgeleitete Spindichte $\rho_{\text{NO}}^{\text{O}}$ (0.269) zu einer Gesamtspindichte von 1.005 für **18** führt, ergibt sich mit dem aus $a_{\text{CH}_3}^{\text{H}}$ und (7) berechneten Wert für $\rho_{\text{NO}}^{\text{O}}$ (0.329) eine Gesamtspindichte von 1.065. Damit wird gezeigt, dass die Bestimmung von $\rho_{\text{NO}}^{\text{O}}$ aus a_{NO}^{N} gegenüber der Bestimmung aus $a_{\text{CH}_3}^{\text{H}}$ die zuverlässigeren Werte liefert. Die Ursache dafür, dass $a_{\text{CH}_3}^{\text{H}}$ und $\rho_{\text{NO}}^{\text{O}}$ vor allem bei unterschiedlichen Aminyloxid-Typen nicht proportional sind, dürfte in einem unterschiedlichen Ausmass der β -Protonenkopplung verursachenden Hyperkonjugation für die verschiedenen Aminyloxide liegen.

Wir möchten jedoch ausdrücklich betonen, dass die Anwendung der Beziehungen (3) und (4) für die Spindichteermittlung ein Näherungsverfahren ist, das in Ermangelung eines besseren Verfahrens vernünftige Aussagen über die Spindichteverteilung in vielen Aminyloxid-Radikalen zulässt. Wir sehen daher auch die in Lit.⁹ für Acylaminyloxide des Typs **4g** angegebenen Untergrenzen ($\rho_{\text{NO}}^{\text{O}} \approx 0.25$, $\rho_{\text{NO}}^{\text{N}} \approx 0.60$) als akzeptable Werte an. Den aus den dort erhaltenen Resultaten abgeleiteten Schluss, dass die spannungsfreien Dialkylaminyloxide merklich nicht-planar sein sollten (in Lösung!) halten wir jedoch für überzogen. Unsere bisherigen Ergebnisse mit guter Übereinstimmung des Näherungsverfahrens über einen breiten Anwendungsbereich^{4, 6} und die deutliche Abhebung der nicht-planaren bicyclischen Aminyloxide⁶ lassen vielmehr den Schluss zu, dass auch die spannungsfreien Dialkylaminyloxide in Lösung angenähert planar sind.

(c) *Aminyloxide mit einem Heteroatom an der Aminyloxidgruppe.* Die Anwendungsmöglichkeit der Beziehungen (3) und (4) auf Aminyloxide mit einem Heteroatom direkt am Stickstoffatom ist grundsätzlich fraglich. Für das *tert*-Butyl-(phenylsulfonyl)-aminyloxid **4i** ergeben sich damit $\rho_{\text{NO}}^{\text{O}} = 0.600$ und $\rho_{\text{NO}}^{\text{N}} = 0.360$. Wenn man eine sehr geringe Delokalisierung des ungepaarten Elektrons in die Sulfonylgruppierung mit in Betracht zieht, so ist das ein realistisches Ergebnis. Beim Aminyloxid **4k** ist das

schon unsicherer (man würde $\rho_{\text{NO}}^{\text{O}} = 0.595$ und $\rho_{\text{NO}}^{\text{N}} = 0.305$ erhalten).

Die Radikale **4l** bis **4p** mit den Donatorgruppen $-\text{OR}$, $-\text{SR}$ oder $-\text{NR}_2$ stellen 5- π -Elektronen-3-Zentren-Radikale dar und unterscheiden sich somit grundlegend von den 5- π -Elektronen-4-Zentren-Radikalen **4d** bis **4h**. Dass diese Anhäufung der π -Elektronen zu einer Pyramidilisierung am Stickstoffatom führt, lässt sich voraussagen.



Zwar ist grundsätzlich eine Delokalisierung des ungepaarten Elektrons zum Heteroatom möglich; mit Hilfe der von Pfab³³ gefundenen Kopplung von $a_{\text{OR}}^{\text{O}} = 1.53 \text{ G}$ für das Sauerstoffatom der *tert*-Butoxygruppe im (¹⁷O)*tert*-Butoxy-*tert*-butylaminyloxid und einem $Q_{\text{OO}^\bullet}^{\text{O}}$ -Wert von etwa 40 G ³⁴ lässt sich jedoch nur eine Spindichte $\rho_{\text{OR}}^{\text{O}} = 0.04$ für Alkoxyaminyloxide abschätzen. Für diese Größenordnung spricht auch die Methylprotonenkopplung $a_{\text{CH}_3}^{\text{H}} = 1.56 \text{ G}$ von **4n**. Da sich auch für **4l** aus dem kleinen Wert $a_{\text{N-Pip}}^{\text{N}} = 0.88 \text{ Gauss}$ auf ähnliche Verhältnisse schliessen lässt, scheint die Delokalisierung des ungepaarten Elektrons zum Heteroatom Z allgemein nur sehr gering zu sein.

Je nach dem Vorzeichen von $\rho_{\text{CH}_3}^{\text{O}}$ würde man bei formaler Anwendung von (3) und (4) als Summe der Spindichte von **4n** 1.38 oder 1.46 erhalten. Es erscheint daher sicher, dass in den Radikalen **4n-4r** die Aminyloxidgruppierung nicht-planar ist. Ob und inwieweit das benachbarte Heteroatom Sauerstoff die Stickstoffkopplungskonstante auch noch beeinflusst, ist jedoch unklar.

In **4o** und **4p** sind beide Sauerstoffatome partiell markiert; die beiden Sauerstoffkopplungen von **4o** verändern sich zwischen -80° und $+40^\circ$ praktisch kaum. Die sehr ähnlichen Kopplungen für die Aminyloxidgruppe in **4o** und **4n** deuten auf gleiche Verhältnisse, wenn auch überraschenderweise $a_{\text{OSiEt}_3}^{\text{O}}$ fast viermal so gross ist wie $a_{\text{OH}_t}^{\text{O}}$ im (¹⁷O)*tert*-Butoxy-*tert*-butylaminyloxid.³³ Über die Ursache für diesen Effekt lassen sich nur Spekulationen anstellen.

Im Stannyloxy-aminyloxid **4r** ändert sich a_{NO}^{N} in Vergleich zu **4o** und **p** praktisch nicht, hier findet man aber nur noch eine Sauerstoffkopplung $a^{\text{O}} = 12.85 \text{ G}$.

was näherungsweise dem Mittelwert zwischen 18.10 und 5.80 entspricht. Bis zu einer Temperatur von -60° tritt nur diese eine Sauerstoffkopplung auf. Das legt die Vermutung nahe, dass die Trimethylstannylgruppe relativ zur ESR-Zeitskala schnell zwischen den beiden Sauerstoffatomen hin- und herwandert, obwohl wir das nicht streng beweisen können.

Auch für das Piperidyl-aminylloxid **4l** würde eine formale Anwendung von (3) und (4) als Summe für die Spindichte der Aminylloxidgruppe 1.094 ergeben. Auch das macht eine nicht-planare Aminylloxidgruppe wahrscheinlich, wenn sich auch die direkte Auswirkung des benachbarten Heteroatoms Stickstoff auf die Kopplung des Aminylloxidstickstoffs nicht abschätzen lässt. Den gleichen Effekt findet man in abgeschwächter Form im Mercapto-aminylloxid **4m**.

EXPERIMENTELLER TEIL

N-tert-Butyl-*N*-chlor-carbaminsäuremethylester: 10.0 g (76 mmol) *N*-tert-Butylcarbaminsäuremethylester, 10.0 g (90 mmol) *tert*-Butylhypochlorit und 0.5 g Kaliumcarbonat in 60 ml Tetrachlorkohlenstoff werden 1 hr gerührt. Nach dem Abfiltrieren wird die Lösung fraktioniert destilliert. Kp. 84–86°C; Ausb. 7.0 g (55%); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1.31 (s, 9H); 3.57 ppm (s, 3H); IR (Film): -1725 cm^{-1} ($\nu\text{-C=O}$)—MS: *m/e* 165 (M^+); $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{ClNO}_2$ (165.63) Ber. C, 43.47; H, 7.37; N, 8.45; Gef. C, 43.16; H, 7.08; N, 8.20%.

N-tert-Butyl- ^{17}O -hydroxylamin 41 (**10**) enthielt etwa 10% ^{17}O -isotop; dargestellt mit Sauerstoffgas von 20–24% ^{17}O -Gehalt.

2-Methyl-2- ^{17}O -nitropropan 41 (**13**) wurde als Rohprodukt, das daneben noch ^{17}O -*tert*-Butylnitrat enthielt eingesetzt. (Wie Blindversuche mit 2-Methyl-2-nitropropan ergaben, stört das *tert*-Butylnitrat nicht).

2-Methyl-2- ^{17}O -nitrosopropan (**8**). Zu einer Suspension von 300 mg (23.9 mmol) *tert*-Butyl- ^{17}O -hydroxylaminhydrochlorid in Toluol werden einige Tropfen Triethylamin gegeben, dann wird unter Kühlung mit der äquivalenten Menge Azodicarbonsäure-dimethylester oxidiert. Nach 30 min. wird abfiltriert. Die Lösung der Nitrosoverbindung kann direkt für die Radikalzeugung benutzt werden.

Erzeugung und ESR-Spektroskopischer Nachweis der Aminyloxide

Die ESR-Spektren der Aminyloxide wurden mit dem Gerät Varian EE 12 aufgenommen. Die ESR-Röhrchen wurden vor Gebrauch bei 0.1 Torr sorgfältig ausgeheizt. Zur Bestrahlung der Proben diente eine Quecksilber-Höchstdrucklampe (HBO 500).

1. Erzeugung der Radikale in Gegenwart von partiell ^{17}O -markiertem Sauerstoffgas. Methoden (A)–(C)

Die Lösung der Ausgangsverbindung (ca 10–20 mg) in etwa 0.5 ml gereinigtem und getrocknetem Lösungsmittel wurde in einem ESR-Röhrchen durch mehrmaliges Einfrieren mit flüssigem Stickstoff, Evakuieren (0.1 Torr) und Auftauen entgast. Dann wurden etwa 3–6 ml eines 1:1 Gemisches aus Sauerstoff (^{17}O -Gehalt 20–24%) und Stickstoff in das ESR-Röhrchen kondensiert. Nach dem Abschmelzen wurde durch Bestrahlung der Reaktionsmischung das Aminylloxid erzeugt. Wenn die Beständigkeit der Radikale es erlaubte, wurde der überschüssige Sauerstoff vor der Messung entfernt. Auf diese Weise wurden die folgenden Aminyloxide erzeugt:

tert-Butyl-(methoxycarbonyl)aminyl- ^{17}O -oxid (**4e**) aus *N*-tert-Butyl-*N*-chlor-carbaminsäuremethylester in Toluol, Bestrahlung unterhalb -100° .

tert-Butyl-(phenylsulfonyl)aminyl- ^{17}O -oxid (**4i**): *N*-tert-Butyl-*N*-chlor-benzosulfonamid 35 in *n*-Hexan (30%ige Lösung) wurde bei -30 bis -50 maximal 10 sec. bestrahlt. Das Radikal ist nur wenige Minuten beständig.

tert-Butyl-(trimethylsilyloxy)aminyl- ^{17}O -oxid (**4p**) aus *N*-tert-Butyl-*N*-chlor-*N*-trimethylsilylamin 36 in *n*-Hexan bei -80° durch ständige Bestrahlung.

Acetyl-methylaminyl- ^{17}O -oxid (**7**) aus *N*-Methyl-*N*-nitroso-acetamid in Toluol bei -60° .

tert-Butyl-methylaminyl- ^{17}O -oxid (**4a**): Eine Lösung von *N*-tert-Butyl-methylamin 37 und α -Azoisobutyronitril in dem jeweiligen Lösungsmittel (siehe Tabelle 4) wurde bestrahlt. Für diese Versuche wurde Sauerstoff mit 50% ^{17}O -Gehalt benutzt.

tert-Butyl-(methoxy)-aminyl- ^{17}O -oxid (**4n**): Eine 20%ige Lösung von *N*-tert-Butyl-*O*-methylhydroxylamin 38 in *n*-Hexan; Di-*tert*-butylperoxid (3:1) wurde bei -60° bestrahlt und zwischenzeitlich mehrfach gut durchgeschüttelt. Zuerst entstand das Aminyl-Radikal, dann das Aminylloxid.

tert-Butyl-(cyano)aminyl- ^{17}O -oxid (**4h**): Eine 30%ige Lösung von *N*-tert-butyl-cyanamid 39 in Toluol; Di-*tert*-butylperoxid (2:1) wird 30 sec. bestrahlt. Das Radikal ist längere Zeit beständig.

2. Erzeugung der Radikale mit einer Lösung von ^{17}O -markiertem 2-Methyl-2-nitrosopropan. Methode (D)

tert-Butyl-(ethylthio)aminyl- ^{17}O -oxid (**4m**): Eine Lösung von 2-Methyl-2-nitrosopropan in Toluol wird mit einigen Tropfen Ethanthiol und *tert*-Butylhydroperoxid versetzt und entgast. Nach der Bestrahlung bei -100° wird das Spektrum bei -50° aufgenommen.

tert-Butyl-(1-mercaptoethyl)aminyl- ^{17}O -oxid (**4b**). Die wie bei der Darstellung von **4m** behandelte Lösung wird oberhalb von -40° ständig bestrahlt.

tert-Butyl-(trifluormethyl)aminyl- ^{17}O -oxid (**4c**). In die Lösung von 2-Methyl-2-nitrosopropan in Toluol wird bei 0° 1 hr lang Trifluormethyljodid eingeleitet. Das ESR-Röhrchen wird unterhalb von -100° entgast und dann wenige sek. bestrahlt. Das Radikal ist etwa 10 min. beständig. Neben **4c** entsteht auch Di-*tert*-butylaminylloxid.

tert-Butyl-(dimethylphosphito)aminyl- ^{17}O -oxid (**4k**). Die Lösung von 2-Methyl-2-nitrosopropan in Toluol wird nacheinander mit Sodalösung, Wasser, verd. Schwefelsäure und wieder Wasser ausgeschüttelt und anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Zugabe von einigen Tropfen Dimethylphosphit und Di-*tert*-butylperoxid wird entgast und kurzzeitig bei Raumtemp. bestrahlt.

tert-Butyl-(piperidyl)aminyl- ^{17}O -oxid (**4l**). Eine Lösung von ^{17}O -*tert*-Butylhydroxylaminhydrochlorid in Piperidin wird mit Bleidioxid kräftig geschüttelt. Nach erneuter Zugabe von Piperidin wird entgast. Neben Di-*tert*-butylaminylloxid lässt sich **4l** nachweisen.

3. Erzeugung der Radikale aus ^{17}O -markiertem *tert*-Butylhydroxylamin. Methode (E)

tert-Butyl-(chlorcarbonyl)aminyl- ^{17}O -oxid (**4d**). Zu einer Suspension von 20 mg ^{17}O -*tert*-Butylhydroxylaminhydrochlorid in 20 ml Benzol werden 10–12 Tropfen Triethylamin gegeben. Dann tropft man unter Eiskühlung 8 ml mit Phosgen gesättigtes Benzol zu und lässt etwa 20 min. rühren. Nach Abfiltrieren von ausgefallenem Festprodukt wird die Lösung mit Bleidioxid oxidiert.

tert-Butyl-(piperidylcarbonyl)aminyl- ^{17}O -oxid (**4f**). Umsetzung mit Phosgen wie bei **4d**. Nach Abfiltrieren des ausgefallenen Festprodukts wird die Lösung so weit eingeeengt, bis kein Phosgengeruch mehr wahrnehmbar ist. Dann nimmt man in 5 ml Benzol auf, fügt 2 ml Piperidin zu und rührt 10 min. Nach Abfiltrieren wird die Lösung mit Bleidioxid oxidiert.

4. Erzeugung der Radikale mit einer Lösung von ^{17}O -markiertem 2-Methyl-2-nitropropan. Methode (F)

tert-Butyl-[(triethylsilyloxy)aminyl- ^{17}O -oxid (**4o**). Eine Lösung von 2-Methyl-2- ^{17}O -nitropropan (im Gemisch mit *tert*-Butylnitrat) in *n*-Hexan wird mit einigen Tropfen Di-*tert*-butylperoxid und Triethylsilan versetzt und sorgfältig entgast. Dann wird kurz bestrahlt. Das Radikal ist etwa 1 hr lang beständig.

tert-Butyl-[(trimethylstannyloxy)aminyl- ^{17}O]oxid (**4r**). Analog wie bei **4o** unter Zusatz von Hexamethyldistannan. Die Lösung wurde bei Raumtemp. ständig bestrahlt.

N^2 -tert-Butyl- N^1 -methyl-formamidinyl- N^1 -oxid (**18**). Eine Suspension von 4.3 g (50 mmol) Methylhydroxylaminhydrochlorid in 40 ml abs. Ethanol wird nacheinander mit 6.55 g (50 mmol) tert-Butyl-(ethoxy)methylenamin⁴⁰ und 3.4 g (50 mmol) Natriumethylat versetzt. Dann kocht man 4 hr unter Rückfluss, filtriert vom Festprodukt ab und engt zur Trockene ein. Das Rohprodukt wird in Toluol aufgenommen und mit Bleidioxid zu **18** oxidiert.

Danksagung—Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

LITERATUR

- ¹Mitt. XXX: H. G. Aurich, K. Hahn und K. Stork, *Chem. Ber.* **112**, 2776 (1979).
- ²Teil der Dissertation H. Czepluch, Univ. Marburg (1979).
- ³K. Scheffler und H. B. Stegmann, *Elektronenspinresonanz*, S. 193. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg (1970).
- ⁴H. G. Aurich, K. Hahn, K. Stork und W. Weiss, *Tetrahedron* **33**, 969 (1977).
- ⁵loc. cit. 1
- ⁶H. G. Aurich, K. Hahn und H. Czepluch, *Tetrahedron Letters* 4373 (1977).
- ⁷Übersicht über Röntgenstrukturdaten von Aminyloxiden: R. N. Shibaeva, *Zh. Strukt. Khim.* **16**, 330 (1975); *J. Struct. Chem. USSR* (Engl. Transl.) **16**, 318 (1975).
- ⁸H. G. Aurich und H. Czepluch, *Tetrahedron Letters* 1187 (1978).
- ⁹T. C. Jenkins, M. J. Perkins und B. Terem, *Ibid.* 2925 (1978).
- ¹⁰G. Chapelet-Letourneux, H. Lemaire und A. Rassat, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 3283 (1965).
- ¹¹K. J. Klabunde, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 2427 (1970).
- ¹²J. W. Hartgerink, J. B. F. N. Engberts und Th. J. de Boer, *Tetrahedron Letters* 2709 (1971).
- ¹³R. J. Holman und M. J. Perkins, *J. Chem. Soc. D*, 244 (1971).
- ¹⁴A. Mackor, Th. A. J. W. Wajer und Th. J. de Boer, *Tetrahedron* **24**, 1623 (1968).
- ¹⁵P. T. Frangopol, M. Frangopol, N. Negoita und A. T. Balaban, *Rev. Roum. Chem.* **14**, 385 (1969).
- ¹⁶Th. A. J. W. Wajer, H. W. Geluk, J. B. F. N. Engberts und Th. J. de Boer, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **89**, 696 (1970).
- ¹⁷H. Karlsson und C. Lagercrantz, *Acta Chem. Scand.* **24**, 3411 (1970).
- ¹⁸E. Flesia und J.-M. Surzur, *Tetrahedron Letters* 123 (1974).
- ¹⁹J. A. Wargon und F. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 947 (1975).
- ²⁰J. A. Wargon und F. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 7917 (1972).
- ²¹K. Reuter und W. P. Neumann, *Tetrahedron Letters* 5235 (1978).
- ²²E. Flesia und J. M. Surzur, P. Tordo, *Org. Magn. Res.* **11**, 123 (1978).
- ²³D. J. Scheidler und R. J. Bolton, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 371 (1966).
- ²⁴A. D. McLachlan, *Mol. Phys.* **3**, 233 (1960).
- ²⁵H. G. Aurich, E. Deuschle und I. Lotz, *J. Chem. Research* (S), 248 (1977); *Ibid.* (M) 2878 (1977).
- ²⁶A. Streitwieser jr., *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*. S. 135. Wiley, New York (1961).
- ²⁷A. Hudson, R. F. Treweek, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 855 (1976).
- ²⁸E. G. Janzen, E. R. Davis und D. E. Nütter jr., *Tetrahedron Letters* 3309 (1978).
- ²⁹P. H. Rieger und G. K. Fraenkel, *J. Chem. Phys.* **37**, 2795 (1962).
- ³⁰D. Lazdins und M. Karplus, *Ibid.* **44**, 1600 (1966).
- ³¹R. Briere, G. Chapelet-Letourneux, H. Lemaire und A. Rassat, *Mol. Phys.* **20**, 211 (1970).
- ³²W. C. Danen, T. T. Kensler, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 5235 (1970).
- ³³J. Pfab, *Tetrahedron Letters* 843 (1978).
- ³⁴loc. cit. 3 S, 194.
- ³⁵A. E. Fuller und W. J. Hickinbottom, *J. Chem. Soc.* 3228 (1965).
- ³⁶N. Wiberg und F. Raschig, *J. Organomet. Chem.* **10**, 15 (1967).
- ³⁷A. F. Meiners, C. Bolze, A. L. Scherer und F. V. Morriss, *J. Org. Chem.* **23**, 1122 (1958).
- ³⁸dargestellt nach der Methode von N. Kreutzkamp und P. Messinger, *Chem. Ber.* **100**, 3463 (1967).
- ³⁹T. Mukaiyama, S. Ohishi und H. Takamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **27**, 416 (1954).
- ⁴⁰D. H. Aue und D. Thomas, *J. Org. Chem.* **39**, 3855 (1974).
- ⁴¹H. G. Aurich und K. Hahn, *Chem. Ber.* **112**, 2769 (1979).