

Aminyloxide, XIII<sup>1)</sup>**Beziehungen zwischen der Spindichteverteilung und der Molekülgeometrie in Azomethin-aminylloxiden***Hans Günter Aurich\*, Helmut Forster, Armin Lotz und Wolfram Weiss*

Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg,  
D-3550 Marburg (Lahn), Lahnberge

Eingegangen am 7. Mai 1973

Verschiedenartig substituierte Azomethin-aminylloxide der Typen **A** und **B** (**5**, **24–30**) wurden dargestellt und ESR-spektroskopisch untersucht. Dabei wurde für die Radikale **A** ( $R = H, CH_3, C_2H_5$ ) eine annähernd planare Anordnung der Azomethin- und Aminyloxidgruppe gefunden, während mit sterisch anspruchsvolleren Resten ( $R = CH(CH_3)_2$  und größer) eine starke Verdrillung dieser beiden Gruppen gegeneinander festgestellt wurde. Für die Radikale **B** läßt sich mit Ausnahme von **30** ( $R = CCl_3$ ) in allen anderen von uns untersuchten Fällen eine weitgehende Koplanarität von Azomethin- und Aminyloxidgruppe ableiten. Als Modellsubstanzen mit teilweise fixierter Molekülgeometrie wurden die Azomethin-aminylloxide **33** zum Vergleich herangezogen.

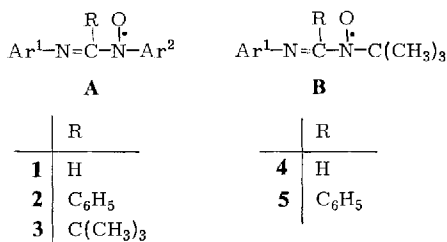
Aminyl Oxides, XIII<sup>1)</sup>**Relationship Between Spin Density Distribution and Geometry in Azomethine Aminyl Oxides**

Variously substituted azomethine aminyl oxides **A** and **B** (**5**, **24–30**) were prepared and studied by e.s.r. spectroscopy. In radicals **A** the azomethine group and the aminyl oxide group were determined to be approximately coplanar for  $R = H, CH_3, C_2H_5$ , whereas for  $R = CH(CH_3)_2$  or more bulky groups these moieties were found to be twisted away from each other. With exception of **30** ( $R = CCl_3$ ) all radicals **B** studied by us were shown to have essentially coplanar azomethine and aminyl oxide groups. The azomethine aminyl oxides **33** having partially fixed geometry were synthesized for comparison.

Bei der ESR-spektroskopischen Untersuchung von Azomethin-aminylloxiden hatten wir gefunden<sup>2)</sup>, daß bei Azomethin-arylaminyloxiden (Typ **A**) beim Übergang von **1** zu **2** bzw. **3** die Delokalisierung des ungepaarten Elektrons in die Azomethin-Gruppe stark verringert wird. Wir hatten daraus geschlossen, daß das Radikal **1** annähernd planar gebaut ist, in den Radikalen **2** und **3** dagegen die Arylaminyloxid-Gruppierung erheblich gegen die Azomethin-Gruppierung verdrillt ist. Anscheinend verhalten sich Azomethin-*tert*-butylaminylloxide (Typ **B**) anders, denn beim Übergang von **4** nach **5** wird die Delokalisierung des ungepaarten Elektrons in die Azomethin-Gruppe nicht sehr verändert, wie ein Vergleich der Stickstoffkopplungskonstanten erkennen läßt.

<sup>1)</sup> XII. Mitteil.: H. G. Aurich und W. Weiss, Chem. Ber. **106**, 2408 (1973).

<sup>2)</sup> H. G. Aurich und F. Baer, Chem. Ber. **101**, 1770 (1968).



Wir berichten hier über Darstellung und ESR-spektroskopische Untersuchung von weiteren Aminyloxiden des Typs **A** und des Typs **B**. Dabei verfolgen wir drei Ziele:

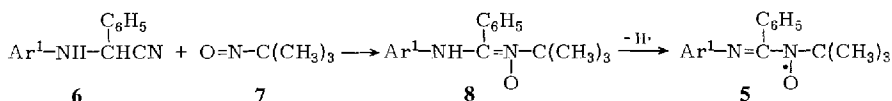
1. Durch eine vollständige Analyse des ESR-Spektrums von **5** sollten weitergehende Aussagen über die Geometrie dieses Radikals erhalten werden.

2. Durch sukzessive Vergrößerung des Restes R sollte der Zusammenhang zwischen der Raumbeanspruchung von R und der Konformation der Radikaltypen **A** und **B** untersucht werden.

3. Die sterischen Wechselwirkungen zwischen Ar<sup>1</sup> und R sollten durch Verknüpfung von Ar<sup>1</sup> und R ausgeschlossen werden.

### Darstellung und ESR-Spektren der Aminyloxide **5**

Durch Umsetzung von  $\alpha$ -(Arylamino)phenylacetonitrilen **6** mit 2-Methyl-2-nitroso-propan (**7**) und Natriummethylat in siedendem Methanol erhielten wir die *N*<sup>1</sup>-Aryl-*N*<sup>2</sup>-*tert*-butylbenzamidin-*N*<sup>2</sup>-oxide **8**, die in benzolischer Lösung mit Kaliumhexacyanoferrat(III) oder Bleidioxid zu den *N*<sup>2</sup>-Aryl-*N*<sup>1</sup>-*tert*-butylbenzamidinyl-*N*<sup>1</sup>-oxiden **5** oxidiert wurden. Die Radikale **5** sind in benzolischer Lösung wochenlang stabil, beim Versuch der Isolierung zersetzen sie sich jedoch.



Substituentenschlüssel für Ar<sup>1</sup> siehe Tab. 1.

Tab. 1. Kopplungskonstanten<sup>3)</sup> der Aminyloxide **5** in Benzol (in Gauß)

Ar <sup>1</sup>	$a_{\text{NO}}^{\text{N}}$	$a_{\text{Azom.}}^{\text{N}}$	$a_{o\text{-Ar}^1}^{\text{H}}$	$a_{p\text{-Ar}^1}^{\text{H}}$	$a_{m\text{-Ar}^1}^{\text{H}}$
<b>5a</b> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	8.92	3.68	0.45 (2H)	0.45 (1H)	0.45 (2H)
<b>5b</b> 3,5-[(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C] <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	8.96	3.64	0.55 (2H)	0.55 (1H)	—
<b>5c</b> 2-H <sub>3</sub> C—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	9.04	3.68	0.45 (4H)	0.45 (1H)	0.45 (2H)
<b>5d</b> 3-H <sub>3</sub> C—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	8.94	3.68	0.45 (2H)	0.45 (1H)	0.3 (1H)
<b>5e</b> 4-H <sub>3</sub> C—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	8.96	3.68	0.5 (2H)	0.5 (3H)	0.5 (2H)
<b>5f</b> 3-F—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	8.68	3.66	0.35 (2H)	0.35 (1H)	0.35 <sup>b)</sup> (1H oder 1F)
<b>5g</b> 4-F—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	8.84	3.68	0.55 (2H)	1.10 <sup>a)</sup> (1F)	0.3 (2H)

<sup>a)</sup> Fluorkopplung statt Protonenkopplung.

<sup>b)</sup> Kopplung eines Protons oder Fluoratoms.

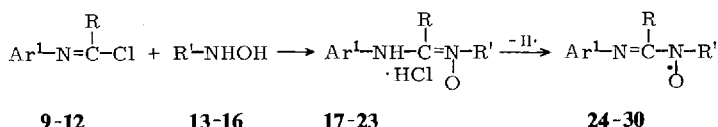
<sup>3)</sup> Die angegebenen Kopplungskonstanten wurden durch Rekonstruktion der Spektren bestätigt.

Das ESR-Spektrum von **5a** zeigt überraschenderweise eine gleich große Kopplung von fünf Protonen. Bei Substitution der *m*-Protonen des Phenylkerns Ar<sup>I</sup> (**5b**) wird nur noch die Kopplung dreier Protonen beobachtet, so daß die Kopplung in **5a** den fünf Protonen des Phenylkerns Ar<sup>I</sup> zugeschrieben werden muß. Nur in den *o*- und *p*-methylierten Radikalen **5c** und **e** findet man eine Kopplung der Methylprotonen, die etwa so groß ist wie die der *o*- und *p*-Protonen in **5a**, wie man das für  $\pi$ -Radikale erwartet (Hyperkonjugation der Methylgruppe). Außergewöhnlich ist dagegen, daß in dem *m*-methylierten Aminyloxid **5d** eine Aufspaltung durch die Methylprotonen nicht zu beobachten ist, während in **5a** die *m*-Protonen eine deutliche Kopplung zeigen (Diskussion siehe S. 2839). Ähnlich verhält sich auch das Fluoratom als Substituent. In der *p*-Position (**5g**) hat a<sup>F</sup> erwartungsgemäß etwa den 2.4-fachen Wert von a<sup>H</sup><sub>para</sub> in **5a**, während das *m*-Fluoratom in **5f** entweder überhaupt nicht oder nur in der gleichen Größenordnung wie das entsprechende Proton in **5a** koppelt.

In den ESR-Spektren der Aminyloxide **5** beobachtet man in fast allen Fällen in sehr geringer Menge eine zweite Radikalspezies, deren Struktur unklar ist.

### Darstellung und ESR-Spektren von Aminyloxiden A und B mit verschiedenen Alkylresten R

Ausgehend von den Imidoylechloriden **9–12**, die wir in benzolischer Lösung mit den *N*-Arylhydroxylaminen **13–15** bzw. *N*-*tert*-Butylhydroxylamin (**16**) bei Raumtemperatur umsetzten, erhielten wir die Nitrone **17–23**. Diese wurden in den meisten Fällen in Form ihrer Hydrochloride kristallin erhalten. Die Oxidation der Nitrone zu den Aminyloxiden **24–30** wurde in benzolischer Lösung mit alkalischer Kaliumhexacyanoferrat(III)-Lösung durchgeführt. Die Hydrochloride einiger Nitrone konnten jedoch nicht isoliert werden. So reagierte z.B. das Imidoylechlorid **12** infolge der sperrigen Trichlormethylgruppe nur in geringem Maße mit *N*-*tert*-Butylhydroxylamin. In diesen Fällen oxidierten wir die Reaktionslösung direkt und konnten die entsprechenden Aminyloxide ESR-spektroskopisch nachweisen. *N*-Phenylpivalimidoylechlorid reagiert wegen zu starker sterischer Behinderung nicht mehr mit *N*-*tert*-Butylhydroxylamin, so daß wir das entsprechende Aminyloxid nicht untersuchen konnten.



Substituentenschlüssel für **17–23** und **24–30** siehe Tab. 2

	Ar <sup>I</sup>	R		R'
<b>9a</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	<b>13</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<b>9b</b>	3,5-[(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C] <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	<b>14</b>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -4
<b>10a</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<b>15</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> [C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> -3,5
<b>10b</b>	3,5-[(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C] <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<b>16</b>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
<b>11</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		
<b>12</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CCl <sub>3</sub>		

Tab. 2. Kopplungskonstanten<sup>a)</sup> der Aminyloxide **24**–**30** in Benzol (in Gauß). — Die in Klammern gesetzten Formelnnummern beziehen sich auf die entsprechenden Nitrone

	Ar <sup>1</sup>	R	R'	N a <sub>NO</sub>	N a <sub>Azom.</sub>	H a <sub>Ar<sup>1</sup></sub>	H a <sub>R</sub>	H a <sub>R'</sub>
<b>24a</b> (17a)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	7.9	2.95	0.35 (5H)	1.40 (3H)	1.60 (3H); 0.75 (2H)
<b>24b</b> (17b)	3,5-[(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	7.92	2.93	0.4 (3H)	1.35 (3H)	1.50 (3H); 0.75 (2H)
<b>24c</b> (17c)	3,5-[(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -4	7.95	2.90	0.4 (3H)	1.35 (3H)	1.50 (2H); 0.75 (2H)
<b>24d</b> (17d)	3,5-[(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> [C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> -3,5	8.10	3.02	0.45 (3H)	1.35 (3H)	1.52 (3H)
<b>25a</b> (18a)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	9.05	3.40	0.4 (5H)	1.45 (3H)	—
<b>25b</b> (18b)	3,5-[(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	9.10	3.40	0.43 (2H) 0.48 (1H)	1.45 (3H)	—
<b>26a</b> (19a)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -4	~8.4	a)	a)	a)	a)
<b>26b</b> b)	3,5-[(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	8.2 <sup>b)</sup>	2.95	0.35 (3H)	1.50 (2H)	1.80 (3H); 0.70 (2H)
<b>27a</b> (20a)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	9.15	3.40	0.35 (5H)	0.80 (2H)	—
<b>27b</b> (20b)	3,5-[(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	9.25	3.45	0.3 (2H) 0.4 (1H)	0.75 (2H)	—
<b>28a</b> (21a)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -4	10.05	1.2	—	—	2.2 (2H); 0.9 (2H)
<b>28b</b> (21b)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> [C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> -3,5	10.2	1.3	—	—	2.4 (3H)
<b>29</b> (22)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	9.2	3.45	—	—	—
<b>30</b> (23)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CCl <sub>3</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	13.1	1.7	—	—	—

a) Konnten infolge zu geringer Auflösung des Spektrums nicht ermittelt werden.

b) In Cyclohexan.

Die Radikale **24**–**30** sind in benzolischer Lösung recht unterschiedlich stabil. In einigen Fällen können die unveränderten ESR-Spektren nur noch wenige Stunden nach Bereitung der Radikallösungen erhalten werden, in anderen Fällen dagegen noch nach Wochen.

Innerhalb einer Reihe nimmt die Stabilität mit wachsender Substitution der Phenylwasserstoffe durch *tert*-Butylgruppen zu, Aminyloxide mit  $R' = \textit{tert}$ -Butyl sind andererseits stabiler als mit  $R' = \text{Aryl}$ . Beim Versuch der Isolierung tritt jedoch immer Zersetzung der Radikale ein.

Die ESR-Spektren der Radikale **24** sind teilweise sehr linienreich, so besteht das Spektrum von **24a** (Abb.) aus etwa 95 annähernd äquidistanten Linien. Durch Substitution insbesondere der *m*-Protonen der Phenylkerne durch *tert*-Butylgruppen ergibt sich eine erhebliche Vereinfachung der Spektren<sup>2)</sup>, die eine Ermittlung aller Kopplungskonstanten und ihre Zuordnung gestattet. Auf dieser Basis wird dann auch eine Analyse des Spektrums von **24a** möglich, wobei die annähernde Konstanz der Kopplungskonstanten zeigt, daß durch die Substitution keine wesentliche Änderung der Spindichteverteilung eingetreten ist.

Infolge der bei Aminyloxiden häufig auftretenden Linienverbreiterung auf der Hochfeldseite des Spektrums (Anisotropieeffekt) beobachtet man insbesondere bei den sehr linienreichen Spektren mit zunehmender Feldstärke neben einer schlechteren Auflösung auch eine scheinbare Intensitätsabnahme.

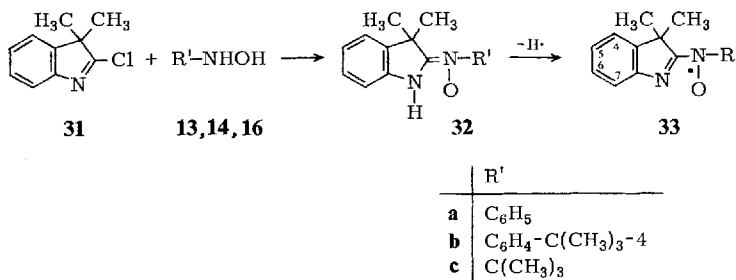
Beim Übergang von **24** ( $R = \text{CH}_3$ ) zu **26** ( $R = \text{C}_2\text{H}_5$ ) findet man eine deutliche Linienverbreiterung, was wahrscheinlich darauf zurückzuführen ist, daß infolge größerer sterischer Wechselwirkungen die Rotationen der Phenylkerne und der Äthylgruppen stärker behindert werden. Aus diesem Grunde sind die ESR-Spektren der Radikale **26** in den meisten Lösungsmitteln nicht mehr ausreichend auflösbar, so daß hier nur noch die Kopplungskonstante des Aminyloxidstickstoffs ermittelt werden kann. Lediglich in Cyclohexan erhielten wir von **26b** ein so gut aufgelöstes Spektrum, daß eine vollständige Analyse möglich war.

Die Spektren von **25** und **27** sind wegen der geringeren Zahl koppelnder Protonen dazu vergleichsweise leicht interpretierbar. Das trifft auch für die Spektren von **28** und **30** zu, denn diese werden durch Linienverbreiterung (Linienbreite  $\sim 1\text{G}$ ) stark vereinfacht. So sind für **28** neben den beiden Stickstoffkopplungen nur noch die Kopplungen der Protonen des Phenylkerns  $R'$  ( $\text{Ar}^2$ ) zu erkennen, die Spektren von **29** und **30** bestehen dementsprechend nur noch aus neun Linien.

### Darstellung und ESR-Spektren von Aminyloxiden mit fixierter Azomethingruppe

Die Aminyloxide **33**, in denen die Azomethingruppe als Teil des Indoleninrings räumlich fixiert ist, konnten wir ebenfalls aus dem entsprechenden Imidoylechlorid **31** durch Umsetzung mit den Hydroxylaminen **13**, **14** und **16** zu den Nitronen **32** und anschließende Oxidation mit Bleidioxid gewinnen. Während die Nitrone **32a** und **b** als Hydrochloride isoliert werden konnten, ließ sich das Umsetzungsprodukt mit *N-tert*-Butylhydroxylamin, das Nitron **32c**, nicht in Substanz isolieren. In diesem Falle wurde das Reaktionsgemisch in Benzol direkt oxidiert. Die Aminyloxide **33** bleiben in benzolischer Lösung wochenlang unverändert, wie ihre ESR-Spektren zeigen.



Tab. 3. Kopplungskonstanten<sup>3)</sup> der Aminyloxide **33** (in Gauß)

	$a_{\text{NO}}^{\text{N}}$	$a_{\text{Azom.}}^{\text{N}}$	$a_{4,6}^{\text{H}}$	$a_{5,7}^{\text{H}}$	$a_{\text{R}'}^{\text{H}}$
<b>33a</b>	7.25	3.36	0.55	1.34	1.34 (3 H), 0.66 (2 H)
<b>33b</b>	7.25	3.42	0.48	1.40	1.35 (2 H), 0.61 (2 H)
<b>33c</b>	7.98	3.73	0.47	1.45 (1 H) 1.50 (1 H)	—

Die Zuordnung der Protonenkopplungskonstanten der Radikale **33a** und **b** wurde durch Vergleich mit **33c** getroffen.

### Beziehungen zwischen Spindichteverteilung und Molekülgeometrie

Mit der Annahme, daß die Kopplungskonstante eines Stickstoffatoms der Spindichte an diesem Stickstoffatom in erster Näherung proportional ist ( $a^{\text{N}} \approx Q_{\text{N}}^{\text{N}} \cdot \rho_{\text{N}}$ ) und aufgrund der McConnell-Beziehung ( $a^{\text{H}} = Q_{\text{CH}}^{\text{H}} \cdot \rho_{\text{C}}$ ), die die Spindichte am Kohlenstoffatom mit der entsprechenden Protonenkopplungskonstanten korreliert, lassen sich vergleichende Aussagen über die Spindichteverteilung in den von uns untersuchten Azomethin-aminylloxiden ableiten. Voraussetzung für die Anwendbarkeit der vereinfachten Beziehung  $a^{\text{N}} \approx Q_{\text{N}}^{\text{N}} \cdot \rho_{\text{N}}$  ist, daß erstens der Wert  $Q_{\text{N}}^{\text{N}}$  innerhalb der zu vergleichenden Radikale konstant bleibt und daß zweitens der Einfluß der Spindichte an den Nachbaratomen auf  $a^{\text{N}}$  vernachlässigbar klein ist.

Wir gehen davon aus, daß in den von uns untersuchten Aminylloxiden die Gruppierung  $\begin{smallmatrix} \text{C} \\ \diagup \\ \text{N} \cdot \text{O} \end{smallmatrix}$  normalerweise planar ist ( $\text{sp}^2$ -Hybridisierung des Stickstoffatoms)

und dadurch die Konstanz von  $Q_{\text{N}}^{\text{N}}$  gewährleistet wird. Unsere Annahme erscheint insofern sinnvoll, als sowohl für das Bis(4-methoxyphenyl)aminylloxid<sup>4)</sup> durch Röntgenstrukturanalyse als auch für das Di-*tert*-butylaminylloxid<sup>5)</sup> durch Elektronenbeugung die Planarität dieser vier Atome nachgewiesen wurde und eine pyramidale Anordnung der Gruppierung bisher experimentell nur bei sechsgliedrigen cyclischen Aminylloxiden<sup>6)</sup> und beim Bis(trifluormethyl)aminylloxid<sup>7)</sup> gefunden wurde.

<sup>4)</sup> A. W. Hanson, Acta Crystallogr. **6**, 32 (1953).

<sup>5)</sup> B. Andersen und P. Andersen, Acta Chem. Scand. **20**, 2728 (1966).

<sup>6a)</sup> J. Lajzėrowicz-Bonneteau, Acta Crystallogr. **B 24**, 196 (1968). — <sup>6b)</sup> L. J. Berliner, ebenda **B 26**, 1198 (1970). — <sup>6c)</sup> D. M. Hawley, G. Ferguson und J. M. Robertson, J. Chem. Soc. **B 1968**, 1255.

<sup>7)</sup> C. Glidewell, D. W. H. Rankin, A. G. Robiette, G. M. Sheldrick und S. M. Williamson, J. Chem. Soc. A **1971**, 478.

Die Vernachlässigung des Einflusses der Spindichte an den Nachbaratomen, insbesondere am Sauerstoff, auf die Stickstoffkopplungskonstante  $a^N$  in Aminyloxiden ist in einer Reihe von Arbeiten als gerechtfertigt angesehen worden<sup>8)</sup>, so daß der Wert von  $a_{\text{NO}}^N$  als ein Maß für die Spindichte am Aminyloxidstickstoff betrachtet werden kann. In der gleichen Weise sollte auch  $a_{\text{Azom.}}^N$  als Maß für die Spindichte am Azomethinstickstoff verwendbar sein<sup>9)</sup>. Wegen der Unsicherheit bei der Berechnung der absoluten Spindichten<sup>8c)</sup> beschränken wir uns hier nur auf einen Vergleich der experimentell ermittelten Kopplungskonstanten.

Wir hatten bereits aus den sehr unterschiedlichen Stickstoffkopplungskonstanten von **2** und **5** auf einen unterschiedlichen Bau der beiden Radikale geschlossen<sup>2)</sup>. Die vollständige Analyse der ESR-Spektren von **5** gestattet uns nun, diese Aussage zu ergänzen. Von besonderer Bedeutung ist dabei die Feststellung, daß in **5a** alle fünf Protonen des Phenylkerns  $\text{Ar}^1$  die gleiche Kopplungskonstante zeigen, während normalerweise die Werte für die *o*- und *p*-Protonen zwei- bis dreimal so groß sind wie für die *m*-Protonen.

Ein stark verändertes Verhältnis der aromatischen Protonenkopplungskonstanten wurde bereits bei sterisch gehinderten, *ortho*-substituierten Aryl-*tert*-butylaminyl-oxiden beobachtet und auf eine Delokalisierung des ungepaarten Elektrons in das  $\sigma$ -System des Phenylkerns bei gleichzeitig verringerter Delokalisierung in das  $\pi$ -System zurückgeführt<sup>10)</sup>. Tatsächlich hatten Modellrechnungen für das Benzyl-Radikal ergeben, daß mit wachsender Verdrillung des Phenylkerns gegen die *z*-Ebene die Kopplungskonstanten für die *o*- und *p*-Protonen wegen der verringerten  $\pi$ -Delokalisierung stark abnehmen, während die Kopplungskonstante für die *m*-Protonen fast gleich bleibt, was durch die mit wachsender Verdrillung zunehmende  $\sigma$ -Delokalisierung bedingt ist<sup>10, 11)</sup>.

Aus der Tatsache, daß *o*-, *m*- und *p*-Protonenkopplungskonstanten in **5a** gleich groß sind, ziehen wir daher den Schluß, daß in den Aminyloxiden **5** der Phenylkern  $\text{Ar}^1$  nicht koplanar zur Azomethin-aminyl-Gruppierung angeordnet, sondern gegen diese Ebene stärker verdrillt ist. Unsere Interpretation wird dadurch gestützt, daß wir beim Ersatz einzelner Protonen dieses Phenylkerns durch eine Methylgruppe im Falle von *o*- oder *p*-Substitution eine Kopplung der Methylprotonen beobachten ( $a_{\text{CH}_3}^H \approx a_H^H$ ,  $\pi$ -Delokalisierung), während bei der *m*-Substitution eine Kopplung der Methylprotonen nicht gefunden wird ( $a_{\text{CH}_3}^H \ll a_H^H$ ), wie für  $\sigma$ -Delokalisierung zu erwarten ist. Auch das Fehlen einer Fluorkopplung (oder der für  $\pi$ -Delokalisierung viel zu kleine Wert von 0.35 für  $a_F$ ) im *m*-substituierten Radikal **5f** bei normaler Größe von  $a_F$  für das *p*-Fluor-substituierte **5g** bestätigt unsere Überlegungen.

8) 8a) P. B. Ayscough und F. P. Sargent, J. Chem. Soc. B **1966**, 907. — 8b) A. Carrington und J. dos Santos-Veiga, Mol. Phys. **5**, 21 (1962). — 8c) I. A. Abronin, N. A. Sysoeva, G. M. Zhidomirov, A. L. Buchachenko und N. D. Chuvylkin, Zh. Strukt. Khim. **12**, 985 (1971), engl. Übers. S. 907 [C. A. **76**, 65596n (1972)]. — 8d) E. F. Ullmann, L. Call und J. H. Osiecki, J. Org. Chem. **35**, 3623 (1970).

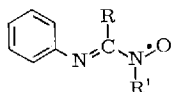
9) J. R. Bolton in Radical Ions, E. T. Kaiser und L. Kevan, Herausgeber, S. 24, Interscience Publishers, New York N.Y. 1968.

10) A. Calder, A. R. Forrester, J. W. Emsley, G. R. Luckhurst und R. A. Storey, Mol. Phys. **18**, 481 (1970).

11) J. A. Pople und D. L. Beveridge, J. Chem. Phys. **49**, 4725 (1968).



Eine zusätzliche Information, die die Vorstellungen über die Geometrie von **5** vervollständigt, liefert die Lösungsmittelabhängigkeit der ESR-Spektren von verschiedenen Azomethin-aminylloxiden<sup>12)</sup>. Wie aus diesen Ergebnissen geschlossen werden kann, nehmen die Radikale mit angenähert planarer Azomethin-aminyloxid-Gruppierung in der Regel eine Konformation ein, in der das Stickstoffatom der Azomethingruppe und das Sauerstoffatom *anti*-ständig angeordnet sind (*E*-Konformation).



Die Planarität der Azomethin-aminyloxid-Gruppierung, die durch die Größe der beiden Stickstoffkopplungskonstanten in **5** ( $R = \text{Aryl}$ ,  $R' = \text{C}(\text{CH}_3)_3$ ) angezeigt wird, läßt aber eine *anti*-Stellung der beiden Arylreste an der Azomethingruppe sterisch kaum zu. Mit den *syn*-ständigen Phenylringen kann das Molekül der sterischen Hinderung durch eine starke Verdrillung des Phenylrests  $\text{Ar}^1$  (und wahrscheinlich auch des zweiten Phenylrings  $R$ ) ausweichen.

Der Vergleich mit dem analogen Typ A-Radikal **2** ( $R = R' = \text{Aryl}$ ) macht deutlich, daß im Falle der Delokalisierungsmöglichkeit in einen an der Aminyloxidgruppe befindlichen Phenylring durch Aufhebung der Koplanarität von Aminyloxid- und Azomethingruppe und *anti*-Anordnung der beiden Phenylreste an der Azomethingruppe ein Minimum an sterischer Wechselwirkung erreicht werden kann.

Tab. 4. Vergleichende Übersicht über die Stickstoffkopplungskonstanten der Aminylloxide (in Gauß)

<div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;"> <div style="text-align: center; margin-right: 10px;"> <math>\text{Typ A}</math>  <math>\text{Ar}^1 - \text{N} = \overset{\text{R}}{\underset{ }{\text{C}}} - \overset{\text{O}}{\underset{\cdot}{\text{N}}} - \text{Ar}^2</math> </div> <div style="text-align: center;"> <math>a_{\text{NO}}^{\text{N}}</math>      <math>a_{\text{Azom.}}^{\text{N}}</math> </div> </div>			<div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;"> <div style="text-align: center; margin-right: 10px;"> <math>\text{Typ B}</math>  <math>\text{Ar}^1 - \text{N} = \overset{\text{R}}{\underset{ }{\text{C}}} - \overset{\text{O}}{\underset{\cdot}{\text{N}}} - \text{C}(\text{CH}_3)_3</math> </div> <div style="text-align: center;"> <math>a_{\text{NO}}^{\text{N}}</math>      <math>a_{\text{Azom.}}^{\text{N}}</math> </div> </div>		
R			R		
<b>1</b>	H	7.35—7.50	<b>4</b>	H	8.24—8.25
<b>24</b>	CH <sub>3</sub>	7.9—8.1	<b>25</b>	CH <sub>3</sub>	9.05—9.10
<b>26</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	um 8.4	<b>27</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	9.15—9.25
<b>28</b>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	10.05—10.2	<b>29</b>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	9.2
<b>3</b>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	10.1—10.3	<b>30</b>	CCl <sub>3</sub>	13.1
<b>2</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	9.8—10.1	<b>5</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	8.92—9.04
<b>33a/b</b>		7.25	<b>33c</b>		7.98
		2.95—3.05			3.44—3.49
		2.9—3.02			3.40
		um 3.0			3.40—3.45
		1.2—1.3			3.45
		0.86—0.88			1.7
		0.87			3.64—3.68
		3.36—3.42			3.73

Ein solches gegensätzliches Verhalten der Radikale **A** und **B** ist jedoch nicht immer anzutreffen. Wir hatten schon früher festgestellt<sup>2)</sup>, daß die Radikale **1** und **4** ( $R = \text{H}$ ) weitgehend eben gebaut sind, weil in diesem Falle in beiden Molekülen keine schwerwiegenden sterischen Behinderungen auftreten können.

Im Vergleich zu den Radikalen **1** und **4** läßt sich auch für **24** und **25** ( $R = \text{CH}_3$ ) keine entscheidende Änderung der Geometrie erkennen. Aminyloxid- und Azo-

<sup>12)</sup> H. G. Aurich, W. Dersch und H. Forster, Chem. Ber. **106**, 2854 (1973).

methingruppe sind auch hier angenähert planar angeordnet, das Molekül weicht der etwas größeren sterischen Beanspruchung durch die Methylgruppe durch stärkere Verdrillung von  $\text{Ar}^1$  aus (fünf gleiche Protonenkopplungskonstanten für **24a** und **25a**). Das gleiche gilt letztlich wohl auch für **26/27** ( $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ ), obwohl wir hier infolge der Schwierigkeiten bei der Auflösung der Spektren eine konkrete Aussage über die Größe aller Protonenkopplungskonstanten von  $\text{Ar}^1$  nicht machen können.

Erst im Falle der räumlich anspruchsvolleren Isopropylgruppen findet man wieder ein unterschiedliches Verhalten der beiden Radikaltypen **A** (**28**) und **B** (**29**), ganz analog wie wir das für die Radikale **2** und **5** beobachtet hatten. Im Radikal **29** ist nur eine Delokalisierung des ungepaarten Elektrons in die Azomethingruppe möglich. Aminyloxid- und Azomethingruppe sind daher weitgehend planar angeordnet, und das Molekül vermeidet starke sterische Spannungen auf andere Weise. Obwohl auch hier infolge Linienverbreiterung die Kopplung der Phenylprotonen nicht sichtbar wird, darf man annehmen, daß der Phenylkern  $\text{Ar}^1$  stärker verdrillt ist und die Isopropylgruppe die günstige Konformation mit dem Methinwasserstoff in der Ebene der Azomethin-aminyloxid-Gruppierung einnimmt. Im Radikal **28** (Typ **A**) reduziert die Delokalisierung des ungepaarten Elektrons in den Phenylkern  $\text{Ar}^2$  das Bestreben zur Delokalisierung in die Azomethingruppe, das Molekül umgeht sterische Behinderungen jetzt durch eine starke Verdrillung der Azomethingruppe gegen die Aminyloxidgruppe.

Mit der Beseitigung der sterischen Wechselwirkung zwischen Alkylrest  $\text{R}$  und Arylrest  $\text{Ar}^1$  durch die direkte Verknüpfung der beiden Reste in den Aminyloxiden **33** entfällt der Grund für das unterschiedliche Verhalten, das bei den mit **33** direkt vergleichbaren Radikalen **28/29** beobachtet worden war. Die starke Delokalisierung des ungepaarten Elektrons in die Azomethingruppe sowohl in den arylierten Aminyloxiden **33a** und **b** als auch im *tert*-butylierten Aminyloxid **33c** bestätigt unsere Vorstellungen über die Geometrie der Azomethin-aminyloxide.

Schließlich läßt sich noch am Beispiel **30** zeigen, daß besonders sperrige Alkylsubstituenten wie die Trichlormethylgruppe auch bei Radikalen des Typs **B** eine Koplanarität von Azomethingruppe und Aminyloxidgruppe nicht mehr zulassen, wie sich besonders aus dem starken Ansteigen von  $a_{\text{NO}}^{\text{N}}$  ablesen läßt. Man kann daraus schließen, daß entweder die gesamte Aminyloxidgruppe gegen die Azomethingruppe verdrillt wird oder lediglich der Aminyloxidsauerstoff aus der Molekülebene herausgedrückt wird. Der deutlich verringerte, im Vergleich zu **2** und **3** aber relativ große Wert von  $a_{\text{Azom.}}^{\text{N}}$  spricht eher für die zweite Möglichkeit. Im Falle einer solchen pyramidalen Struktur der Aminyloxidgruppe würde nämlich die Umhybridisierung am Stickstoff (s-Anteile für das ursprüngliche  $p_z$ -Orbital) eine Erhöhung von  $a_{\text{NO}}^{\text{N}}$  bedingen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir sehr für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

$\alpha$ -(Arylamino)phenylacetoneitrile **6a–g** wurden, wie bereits beschrieben<sup>13)</sup>, dargestellt.

*N*<sup>1</sup>-Aryl-*N*<sup>2</sup>-*tert*-butylbenzamidin-*N*<sup>2</sup>-oxide **8**: Zur Lösung von 0.5 g (22 mmol) Natrium in 10 ml absol. Methanol gibt man unter Stickstoff eine Lösung von 2.5 mmol  $\alpha$ -(Arylamino)-phenylacetoneitril **6** in 5–10 ml absol. Methanol hinzu und erhitzt zum Sieden. Unter Lichtausschluß wird langsam eine Lösung von 0.22 g (2.5 mmol) 2-Methyl-2-nitrosopropan (**7**) in 10 ml absol. Methanol zugetropft und danach noch etwa 1 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird die Lösung im Rotationsverdampfer bis fast zur Trockne eingengt und mit je 10 ml Äther und Wasser aufgenommen. Nach Abtrennen wird die äther. Phase erneut zur Trockne eingedampft, der Rückstand in wenig Benzol aufgenommen und durch Zusatz von Petroläther unter gleichzeitiger Kühlung die Substanz zur Kristallisation gebracht.

**8c** und **e** wurden nicht in Substanz isoliert, sondern in Lösung direkt zu den Aminyloxiden **5c** und **e** oxidiert.

NMR (CDCl<sub>3</sub>) für **8a**: *tert*-Butyl  $\delta$  = 1.3 ppm (s, 9H), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> 7.3 (s, 5H), 6.9 (m, 3H), 6.6 (m, 2H), NH 9.5 (s, breit).

Tab. 5. Analytische Daten der isolierten Benzamidinoxide **8**

	Ar <sup>1</sup>	Schmp. (% Ausb.)	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse		
				C	H	N
<b>8a</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	94–96°C (28)	C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O (268.4)	Ber. 76.08 Gef. 76.14	7.51 6.93	10.44 10.29
<b>8b</b>	3,5-[(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C] <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	125–132°C (40)	C <sub>25</sub> H <sub>36</sub> N <sub>2</sub> O (380.6)	Ber. 78.90 Gef. 78.97	9.54 9.51	7.36 7.38
<b>8d</b>	3-H <sub>3</sub> C–C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	106.5°C (36)	C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O (282.4)	Ber. 76.56 Gef. 76.39	7.85 7.79	9.92 9.59
<b>8f</b>	3-F–C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	78–79°C (30)	C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> FN <sub>2</sub> O (285.4)	Ber. 71.30 Gef. 71.75	6.69 6.52	9.78 9.63
<b>8g</b>	4-F–C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	94°C (44)	C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> FN <sub>2</sub> O (285.4)	Ber. 71.30 Gef. 71.07	6.69 6.66	9.78 9.59

Die *N*-Arylcabimidoylchloride **9–11** wurden nach einem bekannten Verfahren<sup>14)</sup> dargestellt.

### *N*-Phenylacetimidoylchlorid (**9a**)

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>CIN (153.6) Ber. C 62.56 H 5.25 N 9.13 Gef. C 62.44 H 5.13 N 9.10

NMR (CCl<sub>4</sub>): CH<sub>3</sub>  $\delta$  = 2.4 ppm (s), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> um 6.9 (m).

Da die Imidoylchloride extrem leicht polymerisieren, wurde auf die Isolierung der anderen Imidoylchloride verzichtet. Vielmehr wurden die Lösungen der Imidoylchloride sofort weiter umgesetzt.

*Umsetzung der Imidoylchloride 9–11 mit den N-Arylhydroxylaminen 13–15*: Zu einer Lösung von 1 mmol Arylhydroxylamin in 20 ml trockenem Benzol werden bei Raumtemp. etwa 1.5 mmol Imidoylchlorid, gelöst in Petroläther, getropft, anschließend rührt man noch 15 min. Beim Stehenlassen im Kühlschrank scheidet sich in den meisten Fällen nach einiger Zeit ein Kristallbrei ab, der abgesaugt und mehrmals mit trockenem Äther gewaschen wird. Man erhält so die leicht zersetzlichen Hydrochloride der Amidin-*N*-oxide (Nitrone) **17–21** in Form weißer Kristalle, die 1 oder 2 mol HCl enthalten (Tab. 6).

<sup>13)</sup> H. G. Aurich, Chem. Ber. **98**, 3917 (1965).

<sup>14)</sup> K. Fujimoto, T. Watanabe, J. Abe und K. Okawa, Chem. Ind. [London] **1971**, 175.

Tab. 6. Analytische Daten der isolierten  $N^1$ -Aryl- $N^2$ -aryl(bzw. *tert*-butyl)amidin- $N^2$ -oxid-hydrochloride  $Ar^1-NH-C(=N-R')-R \cdot HCl$

$Ar^1$	R	R'	Schmp. (% Ausb.)	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse C H N Cl	Massenspektrum <sup>b)</sup> $M^+$ u. $M^+-16$ ( <i>m/e</i> )
17a <sup>a)</sup>	$C_6H_5$	$C_6H_5$	110–123°C (Zers.) (30)	$[C_{11}H_{16}N_2O](Cl_2)$ (299,2)	Ber. 56,19 5,39 9,36 23,70 Gef. 57,21 5,16 9,02 22,81	226, 210
17b <sup>a)</sup>	$3,5-[(CH_3)_3Cl_2]_2C_6H_3$	$C_6H_5$	155–158°C (33)	$[C_{22}H_{32}N_2O](Cl_2)$ (411,4)	Ber. 64,15 7,83 6,81 Gef. 63,19 7,62 6,87	338, 322
17c	$3,5-[(CH_3)_3Cl_2]_2C_6H_3$	$C_6H_4-C(CH_3)_3$	166–170°C (35)	$[C_{25}H_{39}N_2O](Cl_2)$ (431,0)	Ber. 72,45 9,12 6,50 Gef. 72,83 9,13 6,12	394, 378
17d	$3,5-[(CH_3)_3Cl_2]_2C_6H_3$	$C_6H_5[C(CH_3)_3]_2$	208–210°C (24)	$[C_{30}H_{47}N_2O](Cl_2)$ (487,1)	Ber. 73,97 9,73 5,75 Gef. 74,93 9,92 5,68	450, 434
18b <sup>a)</sup>	$3,5-[(CH_3)_3Cl_2]_2C_6H_3$	$C(CH_3)_3$	167–173°C (21)	$[C_{20}H_{26}N_2O](Cl_2)$ (391,4)	Ber. 61,53 9,30 7,18 Gef. 62,31 9,51 6,98	318, 302
19a	$C_6H_5$	$C_6H_4-C(CH_3)_3$	189–196°C (Zers.) (60)	$[C_{19}H_{23}N_2O](Cl_2)$ (332,9)	Ber. 68,55 7,57 8,41 Gef. 68,69 7,54 8,18	296, 280
19b	$3,5-[(CH_3)_3Cl_2]_2C_6H_3$	$C_6H_5$	103–109°C (29)	$[C_{23}H_{33}N_2O](Cl_2)$ (389,0)	Ber. 71,00 8,55 7,20 Gef. 70,87 8,46 7,18	352, 336
20b	$3,5-[(CH_3)_3Cl_2]_2C_6H_3$	$C(CH_3)_3$	112–121°C			332, 316
21a	$C_6H_5$	$CH(CH_3)_2$	105–126°C (Zers.) (93)	$[C_{20}H_{27}N_2O](Cl_2)$ (346,9)	Ber. 69,25 7,85 8,08 Gef. 68,71 7,86 8,10	310, 294
21b	$C_6H_5$	$CH(CH_3)_2$	144–152°C (Zers.)			366 (geringe Intensität) 350

a) Substanz enthält 2 mol HCl.

b) Die Massenspektren der Hydrochloride zeigen als Peak höchster Massenzahl die Massenpeaks  $M^+$  der freien Amidin- $N$ -oxide.

*Umsetzung der Imidoylechloride 9–11 mit N-tert-Butylhydroxylamin (16):* Zu einer Lösung von 1 mmol N-tert-Butylhydroxylamin und 1 mmol Triäthylamin in 20 ml trockenem Benzol tropft man bei Raumtemp. eine Lösung von etwa 1.5 mmol des Imidoylechlorids in Petroläther. Nach 1 stdg. Rühren wird zunächst das abgeschiedene Triäthylamin-hydrochlorid abgesaugt und danach die Lösung im Rotationsverdampfer eingeengt.

Die Amidin-N-oxide (Nitrone) **18a**, **20a** und **22** konnten auch in Form ihrer Hydrochloride nicht kristallin erhalten werden. In diesen Fällen wurde der ölige Rückstand in Benzol gelöst und mit alkalischer Kaliumhexacyanoferrat(III)-Lösung direkt zum entsprechenden Radikal oxidiert.

Die Hydrochloride der Amidin-N-oxide (Nitrone) **18b** und **20b** kristallisierten nach einiger Zeit aus, nachdem der ölige Rückstand in Äther gelöst und kurz trockenes HCl-Gas eingeleitet worden war. Auswaschen mit Äther ergab ein Hydrochlorid **18b**, das 2 mol HCl enthielt, während für **20b** der HCl-Gehalt zwischen 1 und 2 mol lag. In beiden Fällen zeigten die Massenspektren den Molckülpeak und den M–16-Peak der freien Amidin-N-oxide.

*Umsetzung von N-Phenyltrichloracetimidoylchlorid (12) mit N-tert-Butylhydroxylamin (16):* 1 mmol **12**<sup>15)</sup> in 20 ml Benzol wird mit einer benzolischen Lösung von 2 mmol **16** versetzt. Nach mehrtägigem Stehenlassen bei Raumtemp. unter Lichtausschluß wird das abgeschiedene N-tert-Butylhydroxylamin-hydrochlorid abfiltriert. Durch Oxidation der Reaktionslösung kann das Aminyloxid **30** direkt erhalten werden.

*Hydrochlorid des N-(3,3-Dimethyl-2-indolinylden)anilin-N-oxids (32a):* Eine Lösung von 0.9 g (5 mmol) 2-Chlor-3,3-dimethyl-3H-indol (**31**)<sup>16)</sup> in 25 ml wasserfreiem Äther wurde mit 0.55 g (5 mmol) Phenylhydroxylamin (**13**) 24 h bei 0°C unter Lichtausschluß stehen gelassen. Der gebildete Niederschlag wurde abfiltriert und aus Äthanol/Äther umgefällt. Ausb. 0.80 g (55%) farblose Nadeln, Zers. bei 195–200°C.

[C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>O]Cl (288.8) Ber. C 66.54 H 5.94 N 9.70 Cl 12.27  
Gef. C 66.65 H 6.00 N 9.83 Cl 12.17

*Hydrochlorid des 4-tert-Butyl-N-(3,3-dimethyl-2-indolinylden)anilin-N-oxids (32b):* Analog zu **32a** aus 0.9 g (5 mmol) **31** und 0.83 g (5 mmol) N-(p-tert-Butylphenyl)hydroxylamin (**14**) in 25 ml Äther. Ausb. 1.05 g (60%) farblose Nadeln aus Äthanol/Äther, Zers. 190–198°C.

[C<sub>20</sub>H<sub>25</sub>N<sub>2</sub>O]Cl (344.9) Ber. C 69.64 H 7.31 N 8.12 Cl 10.26  
Gef. C 69.42 H 7.30 N 8.01 Cl 10.26

*N-(3,3-Dimethyl-2-indolinylden)-tert-butylamin-N-oxid (32c)* konnte nicht in Substanz isoliert werden. N-tert-Butylhydroxylamin (**16**) wurde im Reagenzglas mit einem Überschuß von **31** versetzt. Die Komponenten reagierten stark exotherm miteinander. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch in Benzol zum Aminyloxid **33c** oxidiert.

*Lösungen der Aminyloxide:* Lösungen bzw. Aufschlämmungen der jeweiligen Nitrone oder ihrer Hydrochloride in Benzol wurden mit Kaliumhexacyanoferrat(III) in 2 N NaOH geschüttelt. In einigen Fällen wurde direkt die Reaktionslösung oxidiert.

Zur Aufnahme der ESR-Spektren wurden die Geräte Varian E9 und E15 benutzt.

<sup>15)</sup> J. v. Braun, F. Jostes und W. Münch, Liebigs Ann. Chem. **453**, 113 (1927), siehe S. 146.

<sup>16)</sup> G. E. Ficken und J. D. Kendall, J. Chem. Soc. **1959**, 3988.