

Aminyloxide, XIV¹⁾**Der Einfluß von Heterosubstituenten am Kohlenstoffatom von Azomethin-aminylloxiden auf Spindichteverteilung und Molekülgeometrie***Hans Günter Aurich*, Armin Lotz und Wolfram Weiss*Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg,
D-3550 Marburg (Lahn), Lahnberge

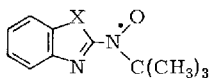
Eingegangen am 7. Mai 1973

Azomethin-aminyloxide mit Heterosubstituenten X am C-Atom der Azomethingruppe (**5**, **8**) (Typ **B**) und durch Heterosubstituenten verbrückte Radikale (**4**) (Typ **A**) wurden synthetisiert. Wie die ESR-spektroskopische Untersuchung ergab, verursachen Elektronendonator-Substituenten X in **A** und **B** eine Spindichteerhöhung am Aminyloxidstickstoff und eine Spindichteeniedrigung am Azomethinstickstoff. Durch Elektronenacceptor-Substituenten wird dagegen die Delokalisierung in die Azomethingruppe erhöht. In den Radikalen **B** werden mit wachsender Größe des Rests R¹R²N zusätzlich sterische Effekte wirksam.

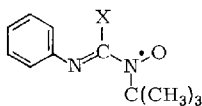
Aminyl Oxides, XIV¹⁾**The Effect of Hetero Substituents at the Carbon Atom of Azomethine Aminyl Oxides on the Spin Distribution and the Geometry of the Molecule**

Azomethine aminyl oxides substituted at the carbon atom of the azomethine group by hetero substituents X (**5**, **8**) (type **B**) and radicals bridged by hetero substituents (**4**) (type **A**) were prepared. E.s.r. studies with **A** and **B** showed that the spin density is increased at the aminyl oxide nitrogen and decreased at the azomethine nitrogen by electron donating substituents. On the other hand electron accepting substituents favour delocalisation into the azomethine group. For radicals **B** additional steric effects become pronounced with increasing bulkiness of the group R¹R²N.

In der voranstehenden Arbeit¹⁾ haben wir Azomethin-aminyloxide **B** mit X = H, Alkyl oder Aryl sowie das Radikal **A** mit X = C(CH₃)₂ beschrieben. Wir berichten

**A**

	X
1	C=O
2	C(CH ₃) ₂
3	O
4	N-R

**B**

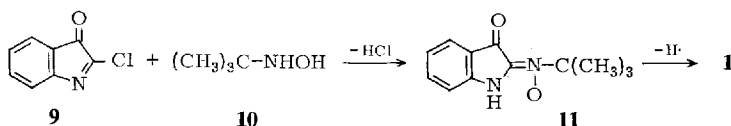
	X
5	CN
6	H
7	CH(CH ₃) ₂
8	NR ¹ R ²

¹⁾ XIII. Mitteil.: H. G. Aurich, H. Forster, A. Lotz und W. Weiss, Chem. Ber. **106**, 2832 (1973), vorstehend.

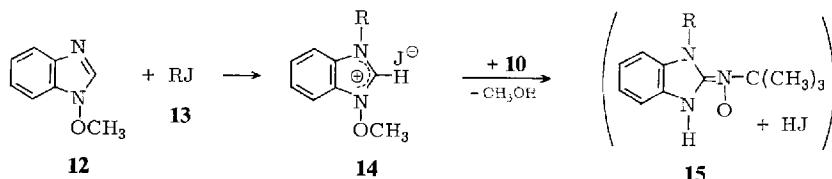
im folgenden über den Einfluß von Heteroatomen bzw. funktionellen Gruppen als Substituenten X auf die Azomethin-aminylloxid-Gruppierung in **A** und **B**.

Darstellung und ESR-Spektren der Aminyloxide des Typs **A**

Die Aminyloxide **1**–**3** sind schon früher beschrieben worden^{1–3}). Wir konnten inzwischen die Darstellung des Nitrons **11**, dessen Oxidation **1** ergibt, vereinfachen und die Ausbeute erhöhen, indem wir 2-Chlor-3-indolon (**9**) in Benzol mit *N*-*tert*-Butylhydroxylamin (**10**) in Gegenwart äquimolarer Mengen Triäthylamin umsetzten.



Die *N*-(1-Alkyl-2-benzimidazolyl)-*tert*-butylaminyloxide **4** stellten wir auf zwei verschiedenen Wegen dar:



	R
a	CH ₃
b	CD ₃
c	C ₂ H ₅



	R
4a	CH ₃
b	CD ₃
c	C ₂ H ₅

Reaktion des 1-Methoxybenzimidazols (**12**) mit den Alkyljodiden **13** führte zu den 1-Alkyl-3-methoxybenzimidazolium-jodiden **14**⁴), die dann in Methanol mit *N*-*tert*-Butylhydroxylamin (**10**) umgesetzt wurden. Die so gebildeten *N*-(1-Alkyl-2-benzimidazolyl)-*tert*-butylamin-*N*-oxide **15** konnten nicht in Substanz erhalten werden. Durch Oxidation des Reaktionsgemisches in Benzol mit Bleidioxid ließen sich aber die Aminyloxide **4** gewinnen. Die Struktur von **4** wird dadurch gesichert, daß die Umsetzung von 1-Methyl-2-nitrobenzimidazol (**16**) mit *tert*-Butylmagnesiumbromid in Äther ein Radikal ergab, dessen ESR-Spektrum mit dem von **4a** identisch ist.

²) H. G. Aurich und W. Weiss, Chem. Ber. **105**, 2389 (1972).

³) H. G. Aurich und K. Kabs, Angew. Chem. **82**, 634 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **9**, 636 (1970).

⁴) S. Takahashi und H. Kano, Chem. Pharm. Bull. **12**, 783 (1964); **14**, 375 (1966).

Die Aminyloxide **4** sind in benzolischer Lösung sehr stabil, ihre ESR-Spektren waren noch nach über einer Woche unverändert. Trotzdem gelang es nicht, sie in Substanz zu isolieren, da sie sich beim Abdunsten des Lösungsmittels zersetzen.

Tab. 1. Kopplungskonstanten⁵⁾ der Aminyloxide **4** in Benzol (in Gauß)

	R	a_{NO}^{N}	$a_{\text{N}_1}^{\text{N}}$	$a_{\text{N}_3}^{\text{N}}$	$a_{4,6}^{\text{H}}$	a_{R}^{H}
4a	CH ₃	10.2	0.85	2.1	1.15 (1H) 0.7 (1H)	0.75 (3H)
4b	CD ₃	10.2	0.85	2.1	1.15 (1H) 0.7 (1H)	—
4c	C ₂ H ₅	10.2	0.9	2.1	1.1 (1H) 0.7 (1H)	0.5 (2H)

Wie ein Vergleich der ESR-Spektren von **4a** und **b** zeigt (Abb.), tragen die Protonen der Methylgruppe mit zur Hyperfeinstrukturaufspaltung bei. Die Analyse des Spektrums von **4b** ergibt, daß neben dem Aminyloxidstickstoff und dem Stickstoffatom 3 noch das Stickstoffatom in 1-Stellung und zwei Protonen (4- und 6-Position) mit dem ungepaarten Elektron koppeln. Die Kopplung der Protonen in 5- und 7-Stellung ist so gering, daß sie nicht mehr aufgelöst wird. Das Spektrum von **4a** läßt sich mit den gleichen Kopplungskonstanten und einer zusätzlichen Kopplung von 0,75 G durch die Methylprotonen interpretieren. Auf dieser Basis ist dann auch die Zuordnung der Kopplungskonstanten in **4c** möglich.

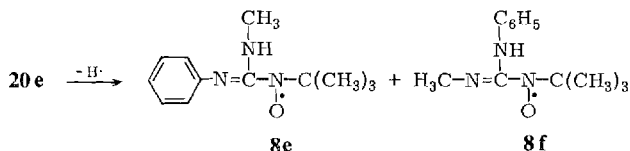
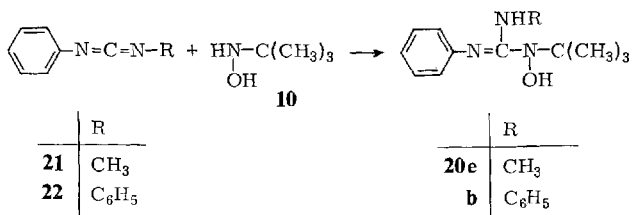
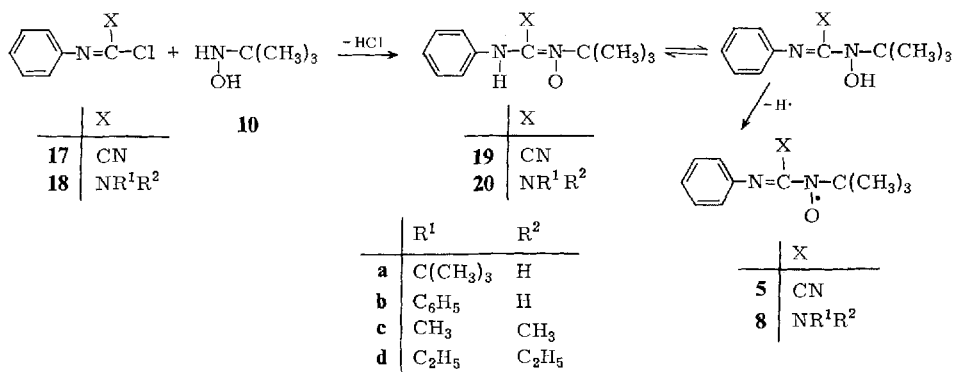
Darstellung und ESR-Spektren der Aminyloxide des Typs B

Bei der Darstellung der Aminyloxide **5** und **8** geht man von den Imidoylechloriden **17** bzw. **18** aus, die in benzolischer Lösung mit äquimolaren Mengen an *N*-tert-Butylhydroxylamin (**10**) und Triäthylamin versetzt werden. Dabei läßt sich nur das Nitron **19** isolieren und identifizieren, die Reaktionsprodukte **20**, die als *N*-Hydroxyguanidine⁶⁾ vorliegen, erleiden dagegen leicht Folgereaktionen⁶⁾ und können unter den hier angewandten Reaktionsbedingungen nicht isoliert werden. Die direkte Oxidation der Reaktionslösungen ergibt aber die Aminyloxide **8**. Diese sind in Lösung, ebenso wie **5**, über eine Reihe von Tagen unverändert haltbar, wie ihre ESR-Spektren zeigten. Lediglich für **8b** findet man eine allmähliche Umwandlung in ein Sekundärradikal, dessen Stickstoffkopplungskonstanten ($a_{\text{NO}}^{\text{N}} = 9.6$ G, $a_{\text{Azom.}}^{\text{N}} = 3.6$ G) dem Primärradikal ähnlich sind⁶⁾.

Die Radikale **8** sind aber auch grundsätzlich durch Umsetzung von Carbodiimiden **21**, **22** mit *N*-tert-Butylhydroxylamin (**10**) und anschließende Oxidation zugänglich. Das in diesem Falle in Substanz isolierte *N*-Hydroxyguanidin **20b**⁶⁾ ergab nach Oxidation mit Bleidioxid in benzolischer Lösung ein ESR-Spektrum, das mit dem Spektrum des aus dem Imidoylechlorid **18b** dargestellten Radikals **8b** identisch ist^{6b)}.

⁵⁾ Die angegebenen Kopplungskonstanten wurden durch Rekonstruktion der ESR-Spektren bestätigt.

⁶⁾ 6a) H. G. Aurich und H.-G. Scharpenberg, Chem. Ber. **106**, 1881 (1973). — 6b) H.-G. Scharpenberg, Dissertation, Univ. Marburg 1972.



Die Oxidation einer benzolischen Lösung von **20e**⁷⁾ führte zu einem Gemisch der Radikale **8e** und **f**, wie sich aus dem ESR-Spektrum entnehmen läßt. **8e** verursacht entsprechend der Kopplung mit Aminyloxid- und Azomethinstickstoff neun breite Linien (Kopplungskonstanten siehe Tab. 2), weitere Kopplungen sind nicht aufgelöst. Die Hyperfeinstruktur von **8f** wird durch folgende Kopplungen hervorgerufen:

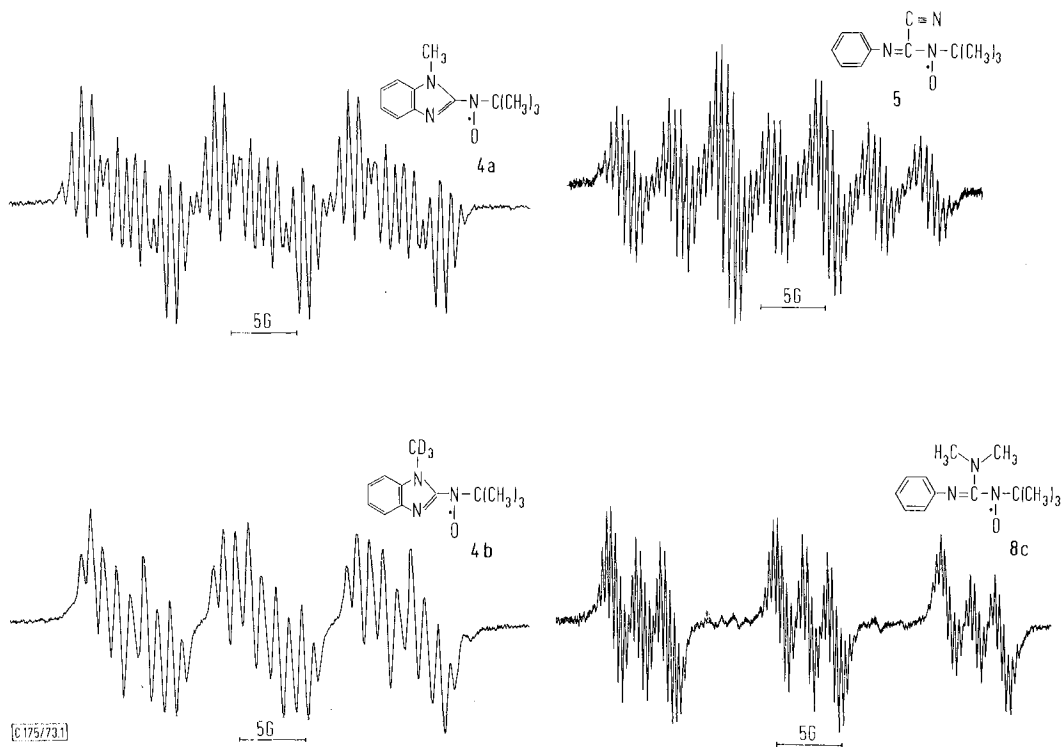
$$a_{\text{NO}}^{\text{N}} = 11.6 \text{ G}, \quad a_{\text{Azom.}}^{\text{N}} = 2.67 \text{ G}, \quad a_{\text{CH}_3}^{\text{H}} = 3.00 \text{ G}$$

Die ESR-Spektren der Radikale **8** bestehen allgemein entweder aus neun nicht aufgelösten Linien (neben **8e** auch **8d**) oder aber aus neun Liniengruppen. Die zusätzliche Auflösung wird in **8a–c** durch das dritte Stickstoffatom und die Phenylprotonen verursacht. Das ESR-Spektrum von **5** (Abb.) weist dagegen sieben Liniengruppen auf, die durch teilweise Überlagerung der drei Triplets zustandekommen. Die weitere Aufspaltung jeder Gruppe in 10 Linien ist auf die Phenylprotonenkopplungen zurückzuführen, wobei nicht eindeutig nachgewiesen werden kann, ob es sich bei der größten Protonenkopplungskonstante von 1.4 Gauß (Tab. 2) um ein *o*- oder *p*-Proton handelt.

⁷⁾ Es wurde nicht untersucht, in welcher der beiden möglichen tautomeren Formen **20e** tatsächlich vorliegt.

Tab. 2. ESR-Kopplungskonstanten der Radikale **5** und **8**

	X	a_{NO}^{N}	$a_{\text{Azom.}}^{\text{N}}$	a_{X}^{N}	$a_{\text{Aryl}}^{\text{H}}$
5	CN	7.35	3.85	—	1.4 (1H) 0.95 (2H) 0.45 (2H)
8a	NHC(CH ₃) ₃	14.1	1.8	0.3 (1N)	0.6 (3H) 0.3 (2H)
8b	NHC ₆ H ₅	10.2	2.6	0.35 (1N)	0.6 (3H) 0.35 (2H)
8c	N(CH ₃) ₂	12.9	1.9	0.35 (1N)	0.65 (3H) 0.35 (2H)
8d	N(C ₂ H ₅) ₂	12.9	1.9	nicht aufgelöst	
8e	NHCH ₃	11.0	2.5	nicht aufgelöst	

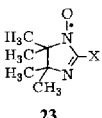
Abb. ESR-Spektren in Benzol von **4a**, **b**, **5** und **8c**

Substituenteneinfluß auf Spindichte und Molekülgeometrie

Die Annahme, daß die Spindichte am Stickstoffatom der entsprechenden Kopplungskonstante in erster Näherung proportional ist ($a_{\text{N}}^{\text{N}} \approx Q_{\text{N}}^{\text{N}} \cdot \varrho_{\text{N}}$), gestattet bei einem Vergleich von Stickstoffkopplungskonstanten, diese als Maß für die Spindichte zu verwenden¹⁾.

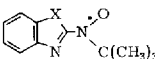
Ullmann⁸⁾ konnte am Beispiel von 2-substituierten 4,4,5,5-Tetramethylimidazolynyl-1-oxiden **23** zeigen, daß Elektronenacceptor-Substituenten am Azomethinkohlenstoff die Spindichte am Aminyloxidstickstoff erniedrigen, am Azomethinstickstoff dagegen erhöhen. Den inversen Effekt beobachtete er bei Elektronendonator-Gruppen, die das Anwachsen der Aminyloxidstickstoff-Kopplungskonstante $\alpha_{\text{NO}}^{\text{N}}$ und die Verkleinerung von $\alpha_{\text{Azom.}}^{\text{N}}$ bewirken (Tab. 3).

Tab. 3. Stickstoffkopplungskonstanten der Radikale **23**⁸⁾ (in Gauß)

	X	$\alpha_{\text{NO}}^{\text{N}}$	$\alpha_{\text{Azom.}}^{\text{N}}$
 23	CN	8.00	4.63
	H	8.80	4.40
	CH(CH ₃) ₂	9.25	4.00
	N(CH ₃) ₂	10.40	3.38

Im Unterschied zu den von Ullmann⁸⁾ untersuchten Radikalen ist in den Radikalen des Typs **A** der Substituent X Teil des Ringsystems und die Aminyloxidgruppe exocyclisch angeordnet. Aber auch in diesem Falle tritt der gleiche Effekt auf, er ist sogar noch stärker ausgeprägt (Tab. 4). So wächst die Kopplungskonstante $\alpha_{\text{NO}}^{\text{N}}$ von **1** nach **4** auf fast das Doppelte an, während $\alpha_{\text{Azom.}}^{\text{N}}$ auf weniger als die Hälfte absinkt.

Tab. 4. Stickstoffkopplungskonstanten der Radikale des Typs **A** (in Gauß)

	X	$\alpha_{\text{NO}}^{\text{N}}$	$\alpha_{\text{Azom.}}^{\text{N}}$
 1	C=O	5.64	4.92
	C(CH ₃) ₂	7.98	3.73
	O	8.85	2.55
	N-Alkyl	10.2	2.1

Ullmann führt diese Veränderung der Spindichteverteilung im Azomethin-aminyl-oxid-System durch den Substituenten X hauptsächlich auf die Veränderung der Bindungsordnung der Azomethingruppe zurück. Mit Hilfe der MO-Theorie läßt sich das rein qualitativ folgendermaßen beschreiben. Wegen der geringen Dichte des ungepaarten Elektrons am Kohlenstoffatom ist die direkte Wirkung des Substituenten X auf das oberste Molekülorbital relativ gering, dagegen werden die tiefer liegenden Orbitale stärker gestört. So wird z. B. durch einen Elektronendonator-Substituenten die Elektronendichte in der Azomethingruppe erhöht. Dadurch werden auf das ungepaarte Elektron im höchsten besetzten Molekülorbital an dieser Stelle des Moleküls geringere Coulomb-Kräfte wirksam, wodurch seine Delokalisierung in die Azomethingruppe verringert wird. Im Gegensatz dazu wird durch Elektronenacceptor-Substituenten infolge verminderter Kernabschirmung die Spindichte am Azomethinstickstoff erhöht.

Auch bei den offenkettigen Aminyloxiden des Typs **B** macht sich der Substituenteneffekt in der gleichen Weise — allerdings weniger stark ausgeprägt — bemerkbar, wie ein Vergleich der Stickstoffkopplungskonstanten von **5** (X = CN als Elektronenacceptor) und **8e** (X = NHCH₃ als Elektronendonator) mit denen von **6** und **7** zeigt. Die Tatsache, daß die Kopplungskonstanten von **8e** mit denen von **4a**

⁸⁾ E. F. Ullmann, L. Call und G. H. Osiecki, J. Org. Chem. **35**, 3623 (1970).

vergleichbar sind, spricht dafür, daß auch im Radikal **8e** die Azomethin-aminylloxid-Gruppierung angenähert koplanar ist wie in den Aminylloxiden **6** und **7**¹⁾, und auch für **5** scheint diese Annahme gerechtfertigt.

Tab. 5. Stickstoffkopplungskonstanten der Radikale des Typs **B** (in Gauß)

	X	a_{NO}^{N}	$a_{\text{Azom.}}^{\text{N}}$
5	CN	7.35	3.85
6	H	8.25	3.44
7	CH(CH ₃) ₂	9.2	3.45
8e	NHCH ₃	11.0	2.5
8a	NHC(CH ₃) ₃	14.1	1.8
8c	N(CH ₃) ₂	12.9	1.9
8d	N(C ₂ H ₅) ₂	12.9	1.9

Für **5** und **8e** sollte also im wesentlichen der elektronische Effekt des Substituenten CN bzw. NHCH₃ wirksam werden. Das ist aber sicher nicht der Fall bei den Radikalen **8a**, **c** und **d**, hier bewirkt die erhöhte Raumbeanspruchung des Substituenten X eine Veränderung der Geometrie des Radikals.

Entweder wird hier die Aminylloxidgruppe stärker gegen die Azomethingruppe verdreht, was wegen der verringerten Delokalisierung eine zusätzliche Erhöhung von a_{NO}^{N} und eine zusätzliche Erniedrigung von $a_{\text{Azom.}}^{\text{N}}$ zur Folge hätte, oder das Sauerstoffatom der Aminylloxidgruppe wird aus der Molekülebene herausgedrückt, so daß die Aminylloxidgruppe dadurch mehr pyramidal angeordnet wird¹⁾. Ein solcher Effekt sollte aufgrund eines erhöhten Q_{N}^{N} -Wertes (s-Anteile für das ursprüngliche p_z-Orbital) ebenfalls eine Vergrößerung von a_{NO}^{N} bewirken, ohne daß dabei die Delokalisierung in die Azomethingruppe sehr stark verringert wird. Wir halten diese letztere Möglichkeit für die wahrscheinlichere, denn so würde auch verständlich, warum $a_{\text{Azom.}}^{\text{N}}$ in diesem Falle nicht so stark erniedrigt wird wie bei den verdrehten Azomethin-arylaminylloxiden¹⁾.

Besonders interessant ist in diesem Zusammenhang ein Vergleich von **7** (X = CH(CH₃)₂) mit **8c** (X = N(CH₃)₂). Für **7** hatten wir eine annähernd koplanare Azomethin-aminylloxid-Gruppierung gefunden und daraus gefolgert, daß die Isopropylgruppe so angeordnet ist, daß sie die geringste sterische Wechselwirkung verursacht, nämlich mit dem H-Atom in der Ebene der Azomethin-aminylloxid-Gruppe und den Methylgruppen oberhalb und unterhalb dieser Ebene¹⁾. Aus den veränderten Kopplungskonstanten in **8c** kann man den Schluß ziehen, daß sich in diesem Falle die Dimethylaminogruppe wegen der Delokalisierungsmöglichkeit des freien Elektronenpaares koplanar zur Azomethingruppe einstellt und so eine der beiden Methylgruppen infolge sterischer Wechselwirkung mit dem Sauerstoffatom die Aminylloxid-Gruppierung auf eine der beiden oben beschriebenen Arten verändert.

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

Experimenteller Teil

N-(3-Oxo-2-indolinylden)-*tert*-butylamin-*N*-oxid (**11**)²⁾: Eine Lösung von 2.7 g (30 mmol) *N*-*tert*-Butylhydroxylamin (**10**) und 3.0 g (30 mmol) Triäthylamin in 40 ml trockenem Benzol wurde unter Rühren zu einer Aufschlammung von 5.0 g (31 mmol) 2-Chlor-3-indolon (**9**)⁹⁾ in 45 ml Benzol getropft. Die Reaktionsmischung wurde weitere 5 h bei Raumtemp. unter Lichtabschluß gerührt. Nach Absaugen des ausgefallenen Triäthylammoniumchlorids und Auswaschen mit Benzol wurde die vereinigte Lösung auf ca. 25 ml eingeeengt und vorsichtig mit 25 ml Petroläther versetzt. Es fielen tiefrote Nadeln aus, die aus Äthanol unter sorgfältigem Ausschluß von weiteren Basen¹⁰⁾ umkristallisiert wurden. Ausb. 3.2 g (55 %), Schmp. 149°C²⁾.

3-Methoxy-1-methylbenzimidazolium-jodid (**14a**) wurde nach Takahashi und Kano⁴⁾ aus 1-Methoxybenzimidazol (**12**) und Methyljodid (**13a**) in Methanol dargestellt.

3-Methoxy-1-[D₃]methyl-benzimidazolium-jodid (**14b**), Schmp. 139–141°C (Zers.), und 1-Äthyl-3-methoxybenzimidazolium-jodid (**14c**), Schmp. 155°C (Zers.), wurden analog durch Einsetzen von [D₃]Methyljodid (**13b**) bzw. Äthyljodid (**13c**) in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten.

Zur Darstellung der Radikale **4** standen die Lösungen von **14** in Methanol mit äquimolaren Mengen an *N*-*tert*-Butylhydroxylamin (**10**) 30 min bei Raumtemp. unter Lichtabschluß. Dann wurde zur Trockne eingedampft, in Benzol aufgenommen und mit Bleidioxid oder gesätt. K₃[Fe(CN)₆]-Lösung in 2 N NaOH oxidiert. Nach Abfiltrieren bzw. Phasentrennung und Entgasen konnten die Radikallösungen tagelang aufbewahrt werden. Zur Aufnahme der ESR-Spektren wurden ca. 5 · 10⁻⁴ M Lösungen verwendet.

N-(1-Methyl-2-benzimidazolyl)-*tert*-butylaminyloxid (**4a**): Eine Grignard-Lösung aus 1.0 g Magnesium und 5.5 g *tert*-Butylbromid in 30 ml wasserfreiem Äther wurde eisgekühlt mit 1.6 g 1-Methyl-2-nitrobenzimidazol (**16**)¹¹⁾ versetzt. Nach 3 h wurde mit Eis hydrolysiert, die äther. Phase mit gesätt. NH₄Cl-Lösung gewaschen und getrocknet. Das Umlösen von **4a** gelang durch Zugabe von Benzol und Abdampfen des Äthers. Dieses Verfahren ließ sich auch im Mikromaßstab durchführen. Die nach dieser Methode erhaltenen Radikallösungen zeigten im ESR-Spektrum neben **4a** auch etwas Di-*tert*-butylaminyloxid.

N2-tert-Butyl-*N*¹-phenylcyanformamidin-*N2*-oxid (**19**): Zu einer Lösung von 0.84 g (5 mmol) *N*-Phenylcyanformimidoylchlorid (**17**)¹²⁾ in 20 ml Petroläther wird bei 0°C eine Lösung von 0.45 g (5 mmol) *N*-*tert*-Butylhydroxylamin (**10**) in 10 ml Benzol getropft. Danach wird bei Raumtemp. noch 2 h unter N₂ gerührt. Nach mehrtägigem Aufbewahren im Kühlschrank kristallisiert **19** aus. Bräunliche Nadeln, Schmp. 108–113°C aus Benzol/Petroläther, Ausb. 0.48 g (47 %). — IR (KBr): CN 2200 cm⁻¹.

C₁₂H₁₅N₃O (217.3) Ber. C 66.34 H 6.96 N 19.34 Gef. C 66.15 H 7.03 N 19.37

19 ließ sich in benzolischer Lösung mit PbO₂ oder gesätt. K₃[Fe(CN)₆]-Lösung in 2 N NaOH zum Radikal **5** oxidieren.

⁹⁾ I. T. Baker und C. C. Duke, Aust. J. Chem. **25**, 2467 (1972).

¹⁰⁾ In Gegenwart von Basen, wie z.B. Triäthylamin, reagiert **11** mit Äthanol zum *N*¹-(2-Äthoxycarbonylphenyl)-*N2-tert*-butylformamidin-*N2*-oxid.

¹¹⁾ F. Hoffmann-La Roche u. Co., Neth. Appl. 6514946 (1966) [C. A. **65**, 13725f (1966)].

¹²⁾ Farbenfabriken Bayer AG (Erf. E. Kühle und B. Anders), D.B.P. 1224306 (18. Juni 1965) [C. A. **65**, 18536g (1966)]; Farbenfabriken Bayer AG (Erf. E. Degener und H. Holschmidt), D.B.P. 1224305 (14. April 1965) [C. A. **65**, 20071c (1966)]; siehe auch ¹⁵⁾.

Chlorformamidine 18a–d wurden nach folgendem Verfahren¹³⁾ dargestellt: Zu 10.0 g (0.06 mol) *N*-Phenylchlorformimidoylchlorid¹⁴⁾ in 50 ml Benzol wurden unter Eiskühlung und Rühren 0.12 mol des entsprechenden Amins getropft. Man rührte noch 1 h bei 0°C und anschließend eine weitere h bei Raumtemperatur. Dann wurde das ausgefallene Aminhydrochlorid abfiltriert. Die Chlorformamidine wurden direkt in der Lösung mit *N*-*tert*-Butylhydroxylamin umgesetzt.

N-Hydroxyguanidine **20a–d**: Die benzolischen Lösungen von **18a–d** wurden auf ca. 10 ml eingeeengt und unter Rühren mit 4.45 g (0.05 mol) *N*-*tert*-Butylhydroxylamin (**10**) in 10 ml trockenem Benzol versetzt. Nach 1 stdg. Stehenlassen bei Raumtemp. wurde die Reaktionslösung direkt mit PbO₂ oxidiert. Die dabei gebildeten Aminyloxide **8a–d** wurden ESR-spektroskopisch nachgewiesen.

1-tert-Butyl-1-hydroxy-2,3-diphenylguanidin (20b) ist beschrieben⁶⁾. Bei seiner Oxidation wurde ein ESR-Spektrum erhalten, das identisch ist mit dem Spektrum des auf dem hier beschriebenen Wege dargestellten **8b**.

Methylphenylcarbodiimid (21) stellten wir aus Phenylisocyanidchlorid und Methylamin-Tydrochlorid über das *N*-Methyl-*N*'-phenylchlorformamidin durch HCl-Abspaltung mit Triäthylamin dar¹⁵⁾. Sdp. 83–84°C/11 Torr. — IR (KBr): NCN 2150 cm⁻¹ (Lit.¹⁶⁾ Sdp. 53–54°C/0.4 Torr. — IR: NCN 2140 cm⁻¹).

N-tert-Butyl-N-hydroxy-N'-methyl-N''-phenylguanidin (20e): Zu einer Lösung von 0.9 g (0.01 mol) *N*-*tert*-Butylhydroxylamin (**10**) in 10 ml *n*-Pentan wurde unter Rühren eine Suspension von 1.32 g (0.01 mol) **21** in 20 ml *n*-Pentan getropft. Es fiel ein gelblicher schmieriger Niederschlag aus, der in Benzol gelöst und mit K₃[Fe(CN)₆] in 2 *N* NaOH zu den Radikalen **8e** und **f** oxidiert wurde.

¹³⁾ *Farbenfabriken Bayer AG* (Erf. E. Kühle und L. Eue), US-Pat. 3267097 (10. Mai 1960 und 25. März 1965) [C. A. **65**, 13729h (1966)]; siehe auch ¹⁵⁾.

¹⁴⁾ E. Sell und G. Zierold, Ber. Deut. Chem. Ges. **7**, 1228 (1874).

¹⁵⁾ E. Kühle, B. Anders, E. Klauke, H. Tarnow und G. Zumach, Angew. Chem. **81**, 18 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 20 (1969).

¹⁶⁾ K. Itoh, A. Nozawa und Y. Ishii, Organometal. Chem. Syn. **1**, 23 (1970).

[175/73]