

Aus den reinen Benzoylverbindungen wurden durch 5 stdg. Erhitzen mit konz. Salzsäure im Einschlußrohr die Amin-hydrochloride erhalten, Schmp. unter Zers. B 250° (SKITA 247°), C 209°. Aus diesen wurden die Amine mit Natronlauge in Freiheit gesetzt, mit Äther extrahiert und nach Verdampfen des Äthers mit salpetriger Säure umgesetzt.

*Amin B* aus 1.25 g Hydrochlorid, in 1 ccm Eisessig und 14 ccm Wasser, wurde mit 1 g Natriumnitrit, in 1 ccm Wasser gelöst, versetzt, 12 Stdn. stehengelassen und dann noch 2 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt.

*Amin C* aus 2.6 g Hydrochlorid wurde ebenso mit den doppelten Mengen umgesetzt. Erhalten wurden aus B 0.94 g, aus C 2.3 g 1.4-Dimethyl-cyclohexanol-(2); Kohlenwasserstoff ist nicht in nachweisbarer Menge vorhanden.

*Derivate aus B*: *p*-Nitrobenzoat Schmp. 55–56°, 3.5-Dinitrobenzoat Schmp. 104–105°, Phenylurethan Schmp. 115–115.5°, identisch mit den Derivaten aus Alkohol B (Misch-Schmp.).

*Derivate aus C*: *p*-Nitrobenzoat Schmp. 89–90°, 3.5-Dinitrobenzoat Schmp. 92–93°, Phenylurethan Schmp. 113–114°, identisch mit den Derivaten aus Alkohol C (Misch-Schmp.).

## JAN THESING<sup>1)</sup> und WALTHER SIRRENBURG

### Cyclische Nitrone, III<sup>2)</sup>

## Konfigurationsbestimmungen an Aldonitronen mit Hilfe von UV-Spektren

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt

(Eingegangen am 23. Juni 1958)

Die UV-Absorptionsmaxima des Benzaldehyd-*N*-methyl-nitrons sowie des Benzaldehyd-*N*-cyclohexyl-nitrons entsprechen völlig denen des „*cis*-fixierten“ 2-Phenyl- $\Delta^1$ -pyrrolin-*N*-oxyds (II), während sie sich deutlich von denen des „*trans*-fixierten“ 3.4-Dihydro-isochinolin-*N*-oxyds (I) unterscheiden. In den erstgenannten Nitronen sind daher Phenyl- und Alkyl-Rest *trans*-ständig um die CN-Doppelbindung angeordnet.

Konfigurationsbestimmungen an *cis-trans*-isomeren Nitronen<sup>3)</sup> sind bis jetzt nur mit Hilfe von Dipolmessungen durchgeführt worden<sup>4)</sup>. Wir haben nun 2 cyclische Nitrone mit *trans*- bzw. *cis*-fixiertem Chromophor hergestellt, die als Bezugssubstanzen für acyclische Nitrone analoger Konstitution und gleicher Konfiguration dienen können. Es handelt sich einerseits um das durch Dehydrierung von 2-Hydroxy-

<sup>1)</sup> Anschrift: E. MERCK AG, Darmstadt, Chemisches Hauptlaboratorium.

<sup>2)</sup> II. Mitteil.: J. THESING und H. MAYER, Liebigs Ann. Chem. 609, 46 [1957].

<sup>3)</sup> L. SEMPER und L. LICHTENSTADT, Ber. dtsh. chem. Ges. 51 B, 928 [1918]; O. L. BRADY und R. P. MEHTA, J. chem. Soc. [London] 125, 2297 [1924].

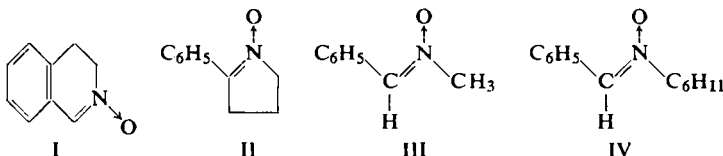
<sup>4)</sup> L. E. SUTTON und T. W. J. TAYLOR, J. chem. Soc. [London] 1931, 2190.

1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin erhältlich<sup>2)</sup> 3.4-Dihydro-isochinolin-*N*-oxyd (I)<sup>5)</sup>, in dessen Molekül Arylrest und Sauerstoff *trans*-ständig um die CN-Doppelbindung angeordnet sind. Im 2-Phenyl- $\Delta^1$ -pyrrolin-*N*-oxyd (II) dagegen, das wir durch



Reduktion von  $\omega$ -Nitro-butyrophenon<sup>6)</sup> mit Zink und Ammoniumchlorid in wäßrigem Äthanol<sup>7)</sup> in 48-proz. Ausbeute erhalten, stehen Phenylrest und Sauerstoff in *cis*-Stellung zueinander.

UV-Spektren<sup>8)</sup> von 3.4-Dihydro-isochinolin-*N*-oxyd (I), 2-Phenyl- $\Delta^1$ -pyrrolin-*N*-oxyd (II), Benzaldehyd-*N*-methyl-nitron (III) und Benzaldehyd-*N*-cyclohexyl-nitron (IV) in Methanol



$\lambda_{\max}$ (m $\mu$ )	304.0	288.0	288.0	291
	228.5	221.5	221.5	223
	211.5	205.5	206.5	206
$\epsilon_{\max}$	15 946	14 274	16 540	17 597
	12 087	7 959	6 932	6 904
	6 414	8 528	7 455	8 359

Die sehr ähnlichen UV-Absorptionsspektren der beiden Nitrone I und II unterscheiden sich erwartungsgemäß<sup>9)</sup> sowohl in der Lage als auch in der Extinktion der Absorptionsmaxima, und zwar absorbiert das Nitron I mit dem *trans*-fixierten Chromophor im Hauptmaximum bei einer größeren Wellenlänge und mit einer höheren Extinktion als das Nitron II mit dem *cis*-fixierten Chromophor (vgl. Tab.). Ein Vergleich der UV-Absorptionsspektren<sup>10)</sup> von I und II mit den UV-Spektren der Benzaldehyd-*N*-alkyl-nitron III und IV zeigt eine sehr gute Übereinstimmung des Spektrums von II mit den Spektren von III sowie IV, während die Absorptionsmaxima von I sich

<sup>5)</sup> Die Substanz ist inzwischen auch von E. SCHMITZ, Angew. Chem. **69**, 728 [1957], auf anderem Wege hergestellt worden.

<sup>6)</sup> B. REICHERT und H. POSEMANN, Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. **275**, 75 [1937].

<sup>7)</sup> Analoge Reduktionen haben bereits R. F. C. BROWN, V. M. CLARK und A. TODD, Proc. chem. Soc. [London] **1957**, 97, durchgeführt.

<sup>8)</sup> Die UV-Spektren wurden mit einem UV-Spektrophotometer Perkin-Elmer Spectracord Modell 4000 in Methanol aufgenommen.

<sup>9)</sup> Zur Diskussion der UV-Spektren von *cis-trans*-Isomeren an Doppelbindungssystemen vgl. E. A. BRAUDE und E. S. WAIGHT in W. KLYNE, Progress in Stereochemistry, Bd. 1, Butterworth, London 1954, S. 129.

<sup>10)</sup> Eine graphische Wiedergabe der Spektren von I und III findet sich in der II. Mitteil. dieser Reihe<sup>2)</sup>.

sowohl in der Lage als auch in der Extinktion deutlich unterscheiden. Daraus ergibt sich für die beiden Nitrone III und IV eine *cis*-Anordnung von Phenylrest und Sauerstoff um die CN-Doppelbindung im Sinne der in der Tab. wiedergegebenen Formeln.

Die bathochrome Verschiebung des Hauptabsorptionsmaximums von I gegenüber II läßt sich aus der größeren linearen Ausdehnung des *trans*-fixierten Chromophors von I verstehen<sup>9)</sup>. Weiterhin dürfte sich auch die durch das Isochinolin-Ringsystem erzwungene stärker ausgeprägte Koplanarität des Chromophors von I gegenüber II in der Absorptionsverschiebung bemerkbar machen.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE<sup>11)</sup>

*2-Phenyl- $\Delta^1$ -pyrrolin-N-oxyl (II)*: Zur Lösung von 1.26 g (7.83 mMol) *o*-Nitro-butyrophenon in 20 ccm Methanol und 10 ccm Wasser fügte man 11 g Zinkstaub und ließ unter Rühren und Eiskühlung innerhalb von 15 Min. die Lösung von 7.5 g Ammoniumchlorid in 25 ccm Wasser zutropfen. Anschließend rührte man weitere 10 Min. ohne Kühlung und filtrierte ab. Das Filtrat wurde mit Kaliumcarbonat gesättigt und mit Äther ausgeschüttelt. Als Ätherrückstand blieben 1.05 g eines gelben Öls, das beim Durchreiben mit Äther krist. erstarrte. Es wurden so 0.51 g (48.6% d. Th.) farblose Kristalle vom Schmp. 98–100° (Sint. ab 90°) erhalten; aus Cyclohexan farblose Prismen vom konst. Schmp. 101.5–102.5° (Sint. ab 100°).

$C_{10}H_{11}NO$  (161.3) Ber. C 74.51 H 6.88 N 8.69 Gef. C 74.51 H 6.85 N 8.76

*Benzaldehyd-N-methyl-nitron (III)* wurde nach H. GOLDSCHMIDT und C. KJELLNI<sup>12)</sup> durch Methylierung von Benzaldoxim gewonnen; Schmp. 83–83.5°.

*Benzaldehyd-N-cyclohexyl-nitron (IV)*<sup>13)</sup>: Die Lösung von 2.78 g (24.2 mMol) *Cyclohexylhydroxylamin* und 2.56 g (24.2 mMol) *Benzaldehyd* in 60 ccm Benzol wurde 1½ Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt und das entstehende Wasser azeotrop abdestilliert. Nach völligem Verdampfen des Lösungsmittels erhielt man ein gelbes Öl, das beim Kühlen und Reiben mit dem Glasstab kristallisierte. Farblose Prismen vom Schmp. 86° (aus Petroläther).

$C_{13}H_{17}NO$  (203.4) Ber. C 76.81 H 8.43 N 6.89 Gef. C 76.96 H 8.29 N 6.84

<sup>11)</sup> Alle Schmelzpunkte unkorrigiert.

<sup>12)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. **24**, 2810 [1891].

<sup>13)</sup> Für die Herstellung von IV danken wir Herrn Dipl.-Chem. J. P. BALLACH.