

GERWALT ZINNER und HARALD GÜNTHER

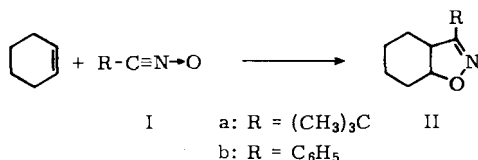
Hydroxylamin-Derivate, XVIII¹⁾**Notiz über Cyclohexen als Dipolarophil:
Synthese von 4.5-Tetramethylen- Δ^2 -isoxazolin**

Aus dem Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität Münster (Westf.)

(Eingegangen am 15. Oktober 1964)

Kürzlich konnten wir erstmalig aliphatische Nitriloxyle in Substanz isolieren^{1a)}. Die hohe Reaktionsfähigkeit dieser Verbindungen ließ auch solche Umsetzungen erwarten, die mit aromatischen Nitriloxiden unbefriedigend verliefen.

Da anderen Autoren²⁾ eine Addition von Benzonitriloxyd zwar an Cyclopenten, nicht aber an Cyclohexen gelungen war, haben wir mit in situ erzeugtem Trimethylacetonitriloxyd (Pivalonitriloxyd) (Ia) eine Addition an Cyclohexen versucht und das erwartete Reaktionsprodukt, 3-tert.-Butyl-4.5-tetramethylen- Δ^2 -isoxazolin (IIa), in einer Ausbeute von 40% isolieren können.



Die von uns angewandte Methode, nicht in Verdünnung durch inerte Lösungsmittel, sondern im Überschuß an Cyclohexen zu arbeiten, erlaubte aber auch eine Addition von in situ erzeugtem Benzonitriloxyd (Ib) an Cyclohexen zu 3-Phenyl-4.5-tetramethylen- Δ^2 -isoxazolin (IIb) in gleicher Ausbeute.

Mit diesen beiden Umsetzungen ist erwiesen, daß entgegen den bisherigen Vorstellungen Cyclohexen gegenüber Nitriloxiden als Dipolarophil³⁾ zu reagieren vermag.

1) a) XVII. Mitteil.: G. ZINNER und H. GÜNTHER, *Angew. Chem.* **76**, 440 [1964]; *Angew. Chem. internat. Edit.* **3**, 383 [1964]; b) XVI. Mitteil.: G. ZINNER und W. RITTER, *Arch. Pharmaz.* **296**, 681 [1963].

2) N. BARBULESCU und P. GRÜNANGER, *Gazz. chim. ital.* **92**, 138 [1963], *C.* **1964**, Nr. 10, Ref. 0864.

3) Auf eine Umsetzung von Diphenylnitrilimin mit Cyclohexen hat kürzlich R. HUISGEN hingewiesen: *Angew. Chem.* **75**, 604 [1963]; *Angew. Chem. internat. Edit.* **2**, 565 [1963].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Trimethylacethydroxamsäure-chlorid: 50.5 g *Trimethylacetaldoxim* (0.50 Mol) wurden fein zerrieben zu einer Mischung von 150 ccm konz. Salzsäure und 350 g Eis gegeben und durch Einleiten mit 35.5 g *Chlor* versetzt. Man bewahrte noch 2 Stdn. im Eisbad auf, extrahierte dann mit insgesamt 300 ccm Äther und löste den Rückstand der über Natriumsulfat in der Kälte getrockneten Ätherauszüge in 100 ccm Petroläther. Beim Kühlen auf festem CO₂ wurden 63.0 g farblose Kristalle vom Schmp. 33° erhalten, die die Schleimhäute stark reizten. Ausb. 93%.

C₅H₁₀ClNO (135.6) Ber. C 44.28 H 7.43 Cl 26.15 N 10.33
Gef. C 44.41 H 7.38 Cl 26.5 N 10.23

3-tert.-Butyl-4.5-tetramethylen-Δ²-isoxazolin (IIa): Eine zum Sieden gebrachte Mischung von 65 ccm *Cyclohexen* und 10 ccm *Triäthylamin* wurde innerhalb von 2 Stdn. tropfenweise mit einer Lösung von 6.8 g *Trimethylacethydroxamsäure-chlorid* (50 mMol) in 40 ccm *Cyclohexen* versetzt. Nach halbstdg. weiterem Erhitzen filtrierte man und brachte den Rückstand des Filtrats in der Kälte zur Kristallisation. Der Kristallbrei, mit wenig kaltem Ligroin angeschüttelt und scharf abgesaugt, lieferte 3.8 g farblose Kristalle, Schmp. 50–52°, λ_(C=N) 6.30 μ. Ausb. 42%.

C₁₁H₁₆NO (181.3) Ber. C 72.89 H 10.56 N 7.73 Gef. C 72.85 H 10.56 N 7.59

3-Phenyl-4.5-tetramethylen-Δ²-isoxazolin (IIb): Eine Mischung von 65 ccm *Cyclohexen* und 10 ccm *Triäthylamin* wurde wie vorstehend mit einer Lösung von 7.8 g *Benzhydroxamsäure-chlorid* (50 mMol) versetzt. Den Rückstand des Filtrats löste man in einer Mischung von 40 ccm Ligroin und 10 ccm Chloroform und erhielt nach Kühlen auf festem CO₂ beim Reiben mit dem Glasstab farblose Kristalle, die aus Äthanol/Wasser und aus Eisessig umkristallisiert werden konnten. Schmp. 78–80°, λ_(C=N) 6.43 μ. Ausb. 4.1 g (41%).

C₁₃H₁₅NO (201.3) Ber. C 77.58 H 7.51 N 6.96 Gef. C 77.50 H 7.74 N 7.12
