

Rolf Huisgen, Rudolf Grashey¹⁾, Helmut Seidl²⁾ und Hans Hauck³⁾

1.3-Dipolare Cycloadditionen, XLII⁴⁾

Additionen der Nitronen an weitere arylkonjugierte Äthylene sowie an Vinyläther

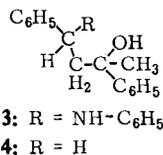
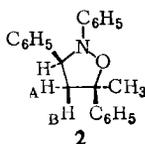
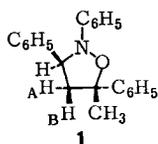
Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 19. Januar 1968)

■
 α -Methyl-styrol und 1.1-Diphenyl-äthylen liefern mit Nitronen 5.5-disubstituierte Isoxazolidine, deren Struktur teils durch chemischen Abbau, teils durch NMR-Spektren geklärt wird. Addukte an 2-Vinyl-pyridin, Inden, 1.2-Dihydro-naphthalin und Acenaphthylen werden beschrieben. Die elektronenreiche Doppelbindung alkoxy-substituierter Äthylene nimmt Nitronen ebenfalls so auf, daß die O-Funktionen in Isoxazolidin-5-Stellung erscheinen.

A. Offenkettige arylkonjugierte Äthylene

■
C.N-Diphenyl-nitron und α -Methyl-styrol ergaben bei 80° ein 1:1-Addukt-Gemisch, aus dem sich die diastereomeren Isoxazolidine **1** und **2** in 55- und 15proz. Ausbeute durch fraktionierte Kristallisation gewinnen ließen. Die Konstitution ging aus der katalytischen Hydrierung am Palladium-Kontakt hervor, bei der beide Isoxazolidine unter Anilin-Eliminierung ein und dasselbe 2.4-Diphenyl-butanol-(2) (**4**) lieferten. Letzteres war mit einem aus Benzylaceton und Phenylmagnesiumbromid erhaltenen



1) Versuche R. Grashey, München 1959/60.

2) Aus der Dissertat. H. Seidl, Univ. München 1964.

3) Aus der Dissertat. H. Hauck, Univ. München 1963.

4) XLI. Mittel.: R. Huisgen, R. Grashey, H. Hauck und H. Seidl, Chem. Ber. 101, 2548 (1968), vorstehend.

Präparat⁵⁾ identisch. Bei Verwendung von Raney-Nickel blieb die Hydrogenolyse von **1** auf der Stufe des Anilino-alkohols **3** stehen, der zu 92% isoliert wurde; mit Palladium/Wasserstoff ließ sich **3** in **4** überführen.

Die chemischen Verschiebungen der Ringprotonen und die Aufspaltung ihrer Signale in den NMR-Spektren von **1** und **2** sind nur mit 5.5-disubstituierten Isoxazolidinen vereinbar. Der Vergleich mit den NMR-Spektren der diastereomeren 2.3.5-Triphenyl-isoxazolidine, also der Styrol-Addukte⁴⁾, bietet Anhaltspunkte für die Konfigurationszuordnung. Im Styrol-Addukt mit 3.5-*cis*-ständigen Phenylresten war $\tau(4-H_B)$ um 0.62 größer als $\tau(4-H_A)$. Eine zusätzlich eingeführte 5-Methylgruppe sollte die Absorption des *cis-vic.* Protons ($4-H_A$) um $\tau \approx 0.25$ nach höherem Feld, die des *trans-vic.* Protons ($4-H_B$) um $\tau \approx 0.13$ nach tieferem Feld verschieben. Methyleffekte dieser Größe wurden für das 4-H bei 5-Methyl-3-phenyl- Δ^2 -isoxazolidinen beobachtet⁶⁾. Der $\Delta\tau$ -Wert, $4-H_B$ minus $4-H_A$, sollte damit auf 0.24 vermindert werden.

Im Styrol-Addukt mit 3.5-Diphenyl in *trans*-Stellung ist der τ -Wert von $4-H_B$ um $\tau 0.16$ größer als der von $4-H_A$. Eine entsprechende Überlegung zeigt, daß mit der Einführung des 5-Methyls $\Delta\tau$ auf 0.54 anwachsen sollte.

In **1** und **2** zeigen die 4-Protonen $\Delta\tau 0.50$ bzw. 0.28. Das legt nahe, dem Hauptprodukt **1** die Konfiguration mit 3.5-*trans*-ständigen Phenylresten, dem Nebenprodukt die Struktur mit den Phenylgruppen in *cis*-Stellung zuzuschreiben. Die Zuordnung der 4-Protonen — und damit die obige Beweisführung — ist aber nicht eindeutig; die recht inkonstanten *J*-Werte würden bei **1** eher auf die umgekehrte Zuordnung passen. Eine chemische Sicherung der Konfigurationen **1** und **2** erscheint wünschenswert.

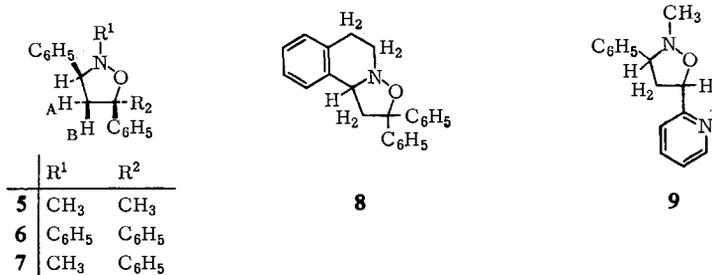
Die Anlagerung des *N*-Methyl-*C*-phenyl-nitrons an α -Methyl-styrol bei 85° ergab 85% eines öligen Addukts **5**. Zwei *N*-Methyl- und zwei 5-Methyl-Singulets im NMR-Spektrum verraten diastereomere Isoxazolidine im 55:45-Verhältnis. Das Zusammenfallen der *N*-Methyl-Signale mit denen der 4-Methylengruppe vereitelte die Konfigurationszuordnung.

Tab. 1. NMR-Daten von Nitron-Addukten des α -Methyl-styrols und des 1.1-Diphenyl-äthylens in $CDCl_3$ bei 60 MHz mit TMS als innerem Standard. Die beiden 4-H wurden als AB-Spektrum ausgewertet, wobei jede der 4 Linien durch 3-H zum Dublett aufgespalten ist

	Isoxazolidin			
	1	2	6	7
3-H	$\tau 5.57$	$\tau 5.33$	$\tau 5.46$	$\tau 6.19$
4-H _A	6.90	7.06	6.60	6.69
4-H _B	7.40	7.34	6.94	6.89
2-CH ₃	—	—	—	7.30
5-CH ₃	8.27	8.44	—	—
<i>J</i> _{3,4A}	7.8 Hz	8.5 Hz	8.0 Hz	6.8 Hz
<i>J</i> _{3,4B}	9.0	8.5	8.0	10.0
<i>J</i> _{4A,4B}	12.5	12.0	12.0	12.0

⁵⁾ R. Stoermer und H. Kootz, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 2330 (1928).

⁶⁾ R. Sustmann, R. Huisgen und H. Huber, Chem. Ber. **100**, 1802 (1967).

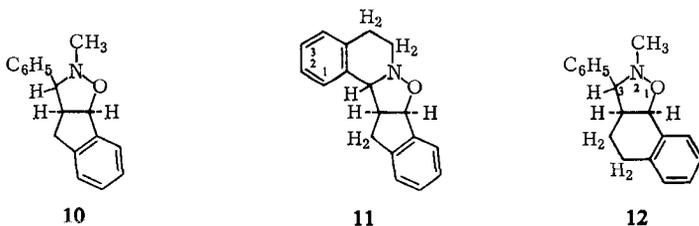


Die Cycloadditionen des *C,N*-Diphenyl-nitrons und des Dihydroisochinolin-*N*-oxids an *1,1*-Diphenyl-äthylen lieferten 86% **6** und 86% **8**. Die Schmelzpunkte der rohen Addukte waren von denen der umkristallisierten kaum verschieden. Man darf daraus auf eine einheitliche Additionsrichtung schließen; Diastereomere können hier nicht auftreten. Die Umsetzung des weniger reaktiven *N*-Methyl-*C*-phenyl-nitrons ergab auch nach 240 Std. bei 120° nur 65% **7**. Die NMR-Spektren der Protonen des Heteroringes sind die von 5,5-disubstituierten Isoxazolidinen (Tab. 1); angesichts der engen Beziehung zu den Spektren von **1** und **2** erübrigte sich ein Strukturbeweis durch Abbau.

2-Vinyl-pyridin nahm *N*-Methyl-*C*-phenyl-nitron in siedendem Toluol unter quantitativer Adduktbildung auf. Das ölige Produkt **9** erwies sich im NMR-Spektrum als Gemisch zweier Diastereomere in vergleichbarer Menge, wie die zusammen 3H entsprechenden *N*-Methyl-Singulets bei τ 7.31 und 7.35 lehren. Auch zwei ineinander geschachtelte Triplets von τ 4.45–4.80 gehen auf ein Proton zurück, dasjenige in 5-Stellung. Das Stellungsisomere ist damit ausgeschlossen.

B. Arylkongjugierte Cycloalkene

Inden bildete mit *N*-Methyl-*C*-phenyl-nitron sowie mit 3,4-Dihydro-isochinolin-*N*-oxid 1:1-Addukte in guter Ausbeute (Tab. 2). Da es sich beim Dipolarophil um ein 1,2-disubstituiertes Äthylen handelt, ist die Frage nach der Orientierung interessant. Die Strukturen von **10** und **11** bedürfen noch der Klärung. Gleiches gilt vom Addukt **12** aus *1,2*-Dihydro-naphthalin und *N*-Methyl-*C*-phenyl-nitron, bei 100° zu 97% erhalten. Den Formeln wurde die vermutete Analogie mit der Orientierung bei der Styrol-Addition zugrunde gelegt.

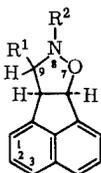


Tab. 2. Isoxazolidine aus Nitronen und arylkonjugierten Olefinen sowie alkoxy-substituierten Äthylenen

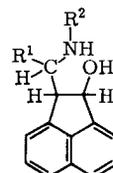
Nitron	Reaktions- Zeit (Std.)	Temp.	% Ausb.	Isoxazolidin Schmp.	Formel
a) <i>α</i> -Methyl-styrol					
<i>C.N</i> -Diphenyl-	45	80°	55	108–108.5°	1
				86–87.5°	2
<i>N</i> -Methyl- <i>C</i> -phenyl-	64	85°	85	ölig	5
b) 1.1-Diphenyl-äthylen					
<i>C.N</i> -Diphenyl-	24	85°	86	113.5–114.5°	6
<i>N</i> -Methyl- <i>C</i> -phenyl-	240	120°	65	99.5–100.5°	7
3.4-Dihydro-isochinolin- <i>N</i> -oxid	21	98°	86	144–145°	8
c) 2-Vinyl-pyridin					
<i>N</i> -Methyl- <i>C</i> -phenyl-	12	110°	100	ölig	9
d) Inden					
<i>N</i> -Methyl- <i>C</i> -phenyl-	65	90°	92 ^{a)}	91–91.5°	10
3.4-Dihydro-isochinolin- <i>N</i> -oxid	15	95°	70 ^{a)}	134–135°	11
e) 1.2-Dihydro-naphthalin					
<i>N</i> -Methyl- <i>C</i> -phenyl-	139	100°	97	ölig	12
f) Acenaphthylen					
<i>C.N</i> -Diphenyl-	42	80°	94	120–121°	13
				180–181°	
<i>N</i> -Methyl- <i>C</i> -phenyl-	48	80°	78	132.5–133°	14
<i>C</i> -Propyl- <i>N</i> -phenyl-	40	78°	73	103–104°	15
g) Butyl-vinyl-äther					
<i>N</i> -Methyl- <i>C</i> -phenyl-	48	70°	83	ölig	18
h) Keten-diäthylacetal					
<i>C.N</i> -Diphenyl-	19	100°	98	ölig	19
3.4-Dihydro-isochinolin- <i>N</i> -oxid	15	100°	98	ölig	20

a) Rohausbeute.

Ein Addukt **13** des *C.N*-Diphenyl-nitrons an *Acenaphthylen* wurde mit 94proz. Ausbeute isoliert; fraktionierte Kristallisation gestattete die Trennung zweier Diastereomerer. Mit dem gleichen Dipolarophil vereinigte sich *N*-Methyl-*C*-phenyl-nitron in siedendem Benzol zu 78% **14**. Die in situ-Addition des *C*-Propyl-*N*-phenyl-nitrons



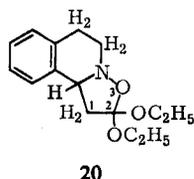
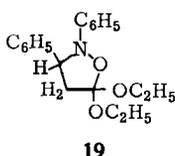
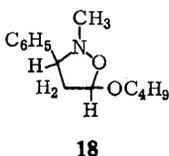
	R ¹	R ²	
13	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	16
14	C ₆ H ₅	CH ₃	
15	C ₃ H ₇	C ₆ H ₅	



an Acenaphthylen erbrachte 73% eines Diastereomeren von **15** (Tab. 2). Der Isoxazolidin-Ring in **14** und **15** unterlag mit Wasserstoff und Nickel der Hydrogenolyse zu den Aminoalkoholen **16** und **17**.

C. Alkoxy-substituierte Äthylene

Butyl-vinyl-äther nahm bei 70° *N*-Methyl-*C*-phenyl-nitron an der Doppelbindung auf und lieferte 83% hochvak.-destilliertes Addukt **18**. Die Additionsrichtung wurde aus Analogiegründen erschlossen, da die anderen untersuchten monosubstituierten Äthylene 5-substituierte Isoxazolidine ergeben hatten.



Die Berechtigung zu dieser Annahme zeigte das flüssige Isoxazolidin **19**, das aus *C,N*-Diphenyl-nitron und *Keten-diäthylacetal* bei 100° in Toluol zu 98% hervorging. Im NMR-Spektrum (CCl₄) trat das 3-H als Doppeldublett bei τ 5.37 auf; das 4-Methylen bildete das erwartete 8-Banden-Signal, ein AB-Spektrum, das zusätzlich vom 3-H aufgespalten wird. Das Asymmetriezentrum in 3-Position reicht aus, um die *O*-gebundenen Äthylgruppen in 5-Stellung anisochron zu machen.

Auch das praktisch quantitativ isolierte Addukt **20** aus 3,4-Dihydro-*isochinolin-N*-oxid und *Keten-diäthylacetal* ist ölig. Das NMR-Spektrum läßt keinen Zweifel an der Orientierung.

Jüngst beschrieben japan. Autoren einige Nitron-Addukte von Enaminen^{7,8)}. Die Addition erfolgt zwar leicht, ist aber häufig von Neben- und Folgereaktionen begleitet.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sagen wir für Förderung Dank. Herrn *H. Schulz* und Frau *M. Schwarz* danken wir für die Ausföhrung der Mikroanalysen.

7) *O. Tsuge, M. Tashiro* und *Y. Nishihara*, *Tetrahedron Letters* [London] **1967**, 3769.

8) *Y. Nomura, F. Furusaki* und *Y. Takeuchi*, *Bull. chem. Soc. Japan* **40**, 1740 (1967).

Beschreibung der Versuche

α -Methyl-styrol

5-Methyl-2.3.5-triphenyl-isoxazolidin (**1** und **2**): 30.0 g (152 mMol) *C.N-Diphenyl-nitron* erhitzte man mit 55 ccm (476 mMol) α -Methyl-styrol (mit Hydrochinon stabilisiert) 45 Stdn. auf 80°, engte die gelbbraune Lösung i. Vak. ein und nahm den Rückstand mit Petroläther (80–100°) auf. Nach 12 Stdn. bei 20° hatten sich 26.5 g (55%) des *Isomeren 1* mit Schmp. 104–106° abgeschieden; nach Umlösen aus dem gleichen Solvens farblose Nadeln mit Schmp. 108–108.5°. IR (KBr): Benzolschwingung 1497, 1604; C—CH₃ Deformation 1455, 1460; arom. CH-Wagging 697, 750, 765, 770/cm.

C₂₂H₂₁NO (315.4) Ber. C 83.77 H 6.71 N 4.44 Gef. C 83.52 H 6.78 N 4.63

Aus den Mutterlaugen gewann man durch fraktionierte Kristallisation aus Petroläther neben 6.00 g eines unscharf zwischen 75 und 110° schmelzenden Gemischs 7.45 g (15%) des *Isomeren 2* mit Schmp. 87.5–88.5°. Nach weiterem Umkristallisieren derbe Kristalle mit Schmp. 86–87.5°. IR (KBr): Aromatenbanden 1490, 1600; C—CH₃ Deformation 1460; arom. CH-Wagging 698, 755, 762, 765/cm.

C₂₂H₂₁NO (315.4) Gef. C 83.93 H 6.85 N 4.45

4-Anilino-2.4-diphenyl-butanol-(2) (**3**): Eine Lösung von 2.15 g (6.82 mMol) **1** in Essigester nahm am *Raney-Nickel*-Kontakt in 3 Tagen 153 ccm H₂ (1.0 Moläquiv.) auf. Nach Abfiltrieren und Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand aus Methylenchlorid/Petroläther umkristallisiert: 1.99 g (92%) **3** mit Schmp. 84–86°. IR (Film): OH 3540 (Schulter), NH 3350, C—OH 1155, 1314/cm.

C₂₂H₂₃NO (317.4) Ber. C 83.24 H 7.30 N 4.41 Gef. C 83.55 H 7.66 N 4.59

2.4-Diphenyl-butanol-(2) (**4**)

a) 3.00 g (9.5 mMol) des *Addukts 1* in Äthanol absorbierten bei 23stdg. Schütteln in Gegenwart von 0.27 g 10proz. *Palladium-Kohle* 594 ccm (2.4 Moläquiv.) *Wasserstoff*. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert, der Rückstand in Äther aufgenommen und mit verd. Schwefelsäure ausgeschüttelt. Aus der wäbr. Phase isolierte man *Anilin*, als *Benzanilid* identifiziert. Die mit NaHCO₃ entsäuerte und getrocknete äther. Lösung hinterließ beim Einengen ein braunes Öl, aus dem man bei 120–140° (Bad)/0.005 Torr 1.71 g (76%) **4** herausdestillierte. Beim Anreiben mit Petroläther unter Trockeneiskühlung erhielt man lange, farblose Nadeln, die, aus Petroläther (40–80°) umgelöst, bei 48–49° (klare Schmelze erst bei 53°) schmolzen.

b) Ganz entsprechend lieferte die *katalytische Hydrierung* von 1.50 g (4.8 mMol) **2** 1.16 g rohes Destillat. Nach Umlösen des kristallisierten Alkohols aus Petroläther 0.80 g (74%) **4** mit Schmp. 48–51°.

c) Bei der durchgreifenden Hydrogenolyse am *Palladium-Kontakt* wurden aus 1.85 g (5.8 mMol) des *Anilino-alkohols 3* 1.15 g (87%) **4** als Destillat erhalten; Schmp. 45.5–51°.

d) Die *unabhängige Synthese*⁵⁾ aus *Benzylaceton* und *Phenylmagnesiumbromid* ergab **4** mit Schmp. 46–48° (klare Schmelze erst bei 53°) (Lit.⁵⁾: 47–48°. IR (KBr): OH 3300, C—OH 1139, 1374/cm. Durch Misch-Schmp. und IR-Spektren-Vergleich wurde die Identität mit den Produkten von a)–c) gesichert.

2.5-Dimethyl-3.5-diphenyl-isoxazolidin (**5**): 3.38 g (25.0 mMol) *N-Methyl-C-phenyl-nitron* wurden mit 12 ccm (104 mMol) α -Methyl-styrol und einer Spur Hydrochinon unter Stickstoff 64 Stdn. auf 85° erhitzt. Dem i. Vak. eingengten und in Äther aufgenommenen Produkt entzog man durch Ausschütteln mit Wasser 1.21 g (8.9 mMol) unumgesetztes Nitron. Bei der

Hochvak.-Destillation der organischen Phase bei 140–150° (Bad)/0.0003 Torr gingen 3.45 g (85%) **5** als blaßgelbes Öl über. Nach Redestillation zeigte **5** n_D^{20} 1.5637.

$C_{17}H_{19}NO$ (253.3) Ber. C 80.57 H 7.56 N 5.53 Gef. C 80.64 H 7.62 N 5.76

NMR ($CDCl_3$) des Diastereomeren-Gemischs: C—CH₃ τ 8.41 und 8.24 (s); N—CH₃ 7.39 und 7.34 (s); 4-Methylenprotonen 7.00–7.70 (m); 3-H 6.05–6.68 (m).

1.1-Diphenyl-äthylen

2.3.5.5-Tetraphenyl-isoxazolidin (**6**): 10.0 g (50.8 mMol) *C,N*-Diphenyl-nitron und 30.0 ccm (167 mMol) 1.1-Diphenyl-äthylen erwärmte man unter Stickstoff 24 Stdn. auf 85° und destillierte anschließend den überschüss. Dipolarophil i. Hochvak. ab. Der in 30 ccm Methanol und 15 ccm Methylenchlorid heiß gelöste, orangefarbene Rückstand kristallisierte beim Abkühlen. Unter Aufarbeitung der Mutterlaugen wurden 15.0–16.5 g (78–86%) farbloses Addukt **6** mit Schmp. 112.5–114.5° erhalten. Nach Umlösen aus Methanol/Methylenchlorid Schmp. 113.5–114.5°.

$C_{27}H_{23}NO$ (377.5) Ber. C 85.91 H 6.14 N 3.71 Gef. C 85.97 H 6.14 N 3.93

2-Methyl-3.5.5-triphenyl-isoxazolidin (**7**): 5.42 g (40.0 mMol) *N*-Methyl-*C*-phenyl-nitron erhitzte man mit 14.4 g (80.0 mMol) 1.1-Diphenyl-äthylen unter Stickstoff 10 Tage auf 120°. Das in Äther aufgenommene Reaktionsgemisch wurde mit Wasser ausgeschüttelt, eingeeengt und mit Petroläther versetzt. Unter Aufarbeitung der Mutterlaugen isolierte man 7.90 g (63%) **7** mit Schmp. 96–100°. Der nichtkristallisierende Mutterlaugenrückstand wurde bei 140–170° (Bad)/0.005 Torr destilliert und ergab weitere 0.28 g (2%) **7** mit Schmp. 96.5 bis 98°. Nach Umlösen aus Petroläther schmolz das Analysenpräparat bei 99.5–100.5°.

$C_{22}H_{21}NO$ (315.4) Ber. C 83.77 H 6.71 N 4.44 Gef. C 83.52 H 6.99 N 4.42

2.2-Diphenyl-1.5.6.10b-tetrahydro-2H-isoxazolo[3.2-*a*]isochinolin (**8**): 3.10 g (21.0 mMol) 3.4-Dihydro-isochinolin-*N*-oxid und 18.00 g (100 mMol) 1.1-Diphenyl-äthylen erhitzte man unter Stickstoff 21 Stdn. im 98°-Bad. Das i. Hochvak. vom überschüss. Dipolarophil befreite Produkt kristallisierte aus Äther und Methanol. Umlösen aus Methylenchlorid/Methanol ergab 5.94 g (86%) **8** mit Schmp. 144–145°. Weiteres Umkristallisieren erhöhte den Schmp. nicht mehr.

$C_{23}H_{21}NO$ (327.4) Ber. C 84.37 H 6.47 N 4.28 Gef. C 84.36 H 6.57 N 4.36

2-Vinyl-pyridin, Inden, 1,2-Dihydro-naphthalin

2-Methyl-3-phenyl-5-[pyridyl-(2)]-isoxazolidin (**9**): Nach 12stdg. Erhitzen von 3.00 g (22.2 mMol) *N*-Methyl-*C*-phenyl-nitron mit 10.0 g (95 mMol) 2-Vinyl-pyridin in 5 ccm Toluol unter Stickstoff im 110°-Bad gingen bei 150°/0.003 Torr 5.40 g (100%) flüssiges **9** über. Das redestillierte Analysenpräparat hatte Sdp._{0.003} 115–120° und n_D^{20} 1.5718.

$C_{15}H_{16}N_2O$ (240.3) Ber. C 74.97 H 6.71 N 11.66 Gef. C 74.90 H 6.67 N 10.94

2-Methyl-3-phenyl-3.3a.4.8b-tetrahydro-2H-indeno[2.1-*d*]isoxazol (**10**): 3.38 g (25 mMol) *N*-Methyl-*C*-phenyl-nitron und 9.0 ccm (77.5 mMol) Inden wurden unter Stickstoff 65 Stdn. auf 85–90° erhitzt. Bei 130–140° (Bad)/0.0005 Torr gingen 5.78 g (92%) rohes **10** als gelbes Öl über. Eine redestillierte Probe (n_D^{20} 1.5893) erstarrte kristallin und wurde mehrmals aus Petroläther (30–50°) zu farblosen Kristallen mit Schmp. 91–91.5° umgelöst.

$C_{17}H_{17}NO$ (251.3) Ber. C 81.24 H 6.82 N 5.57 Gef. C 81.25 H 6.61 N 5.55

2-[α -Methylamino-benzyl]-indanol-(1): 2.68 g (10.6 mMol) kristallines **10** in 20 ccm Äthanol wurden mit *Raney-Nickel* und *Wasserstoff* geschüttelt. Nach Aufnahme von 1.0 Mol-

äquiv. war die Hydrogenolyse beendet. Nach Filtrieren und Abziehen des Solvens kristallisierte man aus Äther 2.21 g (82%) des *Aminoalkohols*; farblose, bei 126.5–128° schmelzende Nadeln (Methanol). IR (KBr): NH 3290/cm (scharf).

$C_{17}H_{19}NO$ (253.3) Ber. C 80.57 H 7.56 N 5.53 Gef. C 80.41 H 7.49 N 5.32

5.6.8a.13.13a.13b-Hexahydro-indeno[2.1':4.5]isoxazolo[3.2-a]isochinolin (**11**): 3.16 g (21.4 mMol) 3.4-Dihydro-isochinolin-N-oxid erhitzte man mit 12.0 ccm (103 mMol) *Inden* unter Stickstoff 15 Stdn. im 95°-Bad. Das i. Vak. eingengte Reaktionsgemisch schied aus Äther/Petroläther 3.93 g (70%) rohes **11** mit Schmp. 114–120° (Sintern ab 97°) ab. Nach mehrmaligem Umkristallisieren farblose, verfilzte Nadeln mit Schmp. 134–135°.

$C_{18}H_{17}NO$ (263.3) Ber. C 82.10 H 6.51 N 5.32 Gef. C 81.73 H 6.59 N 5.35

2-Methyl-3-phenyl-2.3.3a.4.5.9b-hexahydro-naphth[2.1-d]isoxazol (**12**): 3.38 g (25.0 mMol) *N-Methyl-C-phenyl-nitron* wurden mit 13.0 ccm (100 mMol) 1.2-Dihydro-naphthalin unter Stickstoff 139 Stdn. auf 100° erhitzt. Bei der Hochvak.-Destillation gingen bei 160–180° (Bad)/0.10 Torr 6.40 g (97%) öliges Addukt **12** über. Das bei 170–180° (Bad)/0.04 Torr redestillierte Analysenpräparat zeigte n_D^{21} 1.5869.

$C_{18}H_{19}NO$ (265.3) Ber. C 81.47 H 7.22 N 5.28 Gef. C 81.32 H 7.33 N 5.23

Acenaphthylen

8.9-Diphenyl-9.9a-dihydro-6bH.8H-acenaphth[1.2-d]isoxazol (**13**): Nach 42stdg. Erwärmen von 2.44 g (12.4 mMol) *C.N-Diphenyl-nitron* und 7.6 g (50.0 mMol) *Acenaphthylen* in 20 ccm Benzol unter Stickstoff auf 80° engte man i. Vak. ein und entfernte den überschüss. Dipolarophil durch Hochvak.-Sublimation bei 60°. Aus Methylenchlorid/Methanol kristallisierten 4.07 g (94%) **13** aus. Das Schmp.-Verhalten (120–145°) wies auf ein Isomeregemisch, das sich durch fraktionierte Kristallisation aus Methylenchlorid/Methanol oder Aceton/Methanol in 2 Komponenten zerlegen ließ.

Das leichter lösliche Isomere **13a** schmolz bei 120–121°. IR (KBr): C=C arom. 1600 und 1490/cm; arom. CH-Wagging 692, 755, 766, 781/cm.

$C_{25}H_{19}NO$ (349.4) Ber. C 85.93 H 5.48 N 4.01 Gef. C 85.84 H 5.60 N 4.24

Das schwerer lösliche Isomere **13b** schmolz bei 180–181°. IR (KBr): C=C arom. 1490 und 1600; arom. CH-Wagging 693, 700, 748, 755, 782, 805/cm.

$C_{25}H_{19}NO$ (349.4) Gef. C 85.77 H 5.37

8-Methyl-9-phenyl-9.9a-dihydro-6bH.8H-acenaphth[1.2-d]isoxazol (**14**): In 40 ccm absol. Benzol erhitzte man 4.17 g (30.9 mMol) *N-Methyl-C-phenyl-nitron* mit 20.0 g (132 mMol) *Acenaphthylen* 48 Stdn. auf 80°. Nach Entfernen des Lösungsmittels und überschüss. Dipolarophils bis 130° (Bad)/0.005 Torr wurde der Rückstand in Methanol/Methylenchlorid aufgenommen: 6.95 g (78%) kristallines **14** mit Schmp. 124–130°; nach Umlösen aus Aceton/Methanol Schmp. 132.5–133°.

$C_{20}H_{17}NO$ (287.3) Ber. C 83.59 H 5.96 N 4.88 Gef. C 83.53 H 6.08 N 4.69

1-[α -Methylamino-benzyl]-acenaphthenol-(2) (**16**): 2.40 g (8.4 mMol) **14** nahmen in 25 ccm Äthanol über *Raney-Nickel* in 2.5 Stdn. 226 ccm (1.0 Moläquiv.) *Wasserstoff* auf. Nach Abfiltrieren wurde auskristallisiertes Hydrierungsprodukt mit warmem Aceton/Essigester vom Nickel abgetrennt. Aus dem vereinigten eingengten Filtrat kristallisierten 1.89 g (78%) des *Aminoalkohols* **16** mit Schmp. 145–151° aus; nach Umlösen aus Essigester Schmp. 151–152°. IR (KBr): OH 3440, NH 3310/cm (breit).

$C_{20}H_{19}NO$ (289.4) Ber. C 83.01 H 6.62 N 4.84 Gef. C 83.14 H 6.73 N 4.81

9-Propyl-8-phenyl-9,9a-dihydro-6bH.8H-acenaphth[1.2-d]isoxazol (**15**): Eine Lösung von 4,36 g (40.0 mMol) *Phenylhydroxylamin* und 4,3 ccm (59 mMol) *n-Butyraldehyd* in 20 ccm Äthanol wurde mit 12,0 g (79 mMol) *Acenaphthylen* in 40 ccm Äthanol 40 Stdn. rückfließend gekocht. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und überschüss. Dipolarophils (zuletzt im 130°-Bad bei 0.005 Torr) nahm man den Rückstand in Äther auf: 8,66 g **15** mit Schmp. 95—103°. Aus der Mutterlauge kamen weitere 0,52 g (zus. 73 %) Addukt; aus Aceton Schmp. 103—104°.

$C_{22}H_{21}NO$ (315.4) Ber. C 83.77 H 6.71 N 4.44 Gef. C 84.07 H 6.62 N 4.66

1-[1-Anilino-butyl]-acenaphthenol-(2) (**17**): In 50 ccm Äthanol gelöst, verbrauchten 2,66 g (8,4 mMol) **15** in Gegenwart von *Raney-Nickel* in 2 Stdn. 245 ccm *Wasserstoff* (1,1 Mol-äquiv., korr.). Das gegen Ende der Reaktion teilweise ausgefallene Hydrierungsprodukt wurde zusammen mit dem Katalysator abgesaugt und durch Waschen mit warmem Essigester gelöst. Aus dem eingeeengten Filtrat erhielt man 2,28 g (86 %) **17** in farblosen Nadeln, Schmp. 132,5—133,5° (Essigester). IR (KBr): OH 3450 (breit), NH 3340/cm (scharf).

$C_{22}H_{23}NO$ (317.4) Ber. C 83.24 H 7.30 N 4.41 Gef. C 83.52 H 7.30 N 4.75

Vinyläther und Ketenacetal

5-Butyloxy-2-methyl-3-phenyl-isoxazolidin (**18**): Nach 48stdg. Erwärmen von 2,00 g (14,8 mMol) *N-Methyl-C-phenyl-nitron* mit 10 ccm (100 mMol) *n-Butyl-vinyl-äther* auf 70° und anschließendem Einengen i. Vak. hinterblieben 3,45 g rohes Addukt **18**, von dem 2,87 g (83 %) bei 120—130° (Bad)/0,003 Torr übergangen. Das Analysenpräparat destillierte bei 110—118° (Bad)/0,003 Torr. IR (Film): Äther-C—O 1092/cm (s).

$C_{14}H_{21}NO_2$ (235.3) Ber. C 71.45 H 9.00 N 5.95 Gef. C 71.64 H 9.29 N 6.14

5,5-Diäthoxy-2,3-diphenyl-isoxazolidin (**19**): 1,97 g (10,0 mMol) *C.N-Diphenyl-nitron* wurden mit 3,48 g (30,0 mMol) *Keten-diäthylacetal* in 5 ccm absol. Toluol unter Stickstoff 19 Stdn. auf 100° erwärmt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und überschüss. Dipolarophils i. Vak. blieben 3,33 g eines braunen Öls zurück, das bei 150—168° (Bad)/0,005 Torr destilliert wurde: 3,06 g (98 %) **19**; nach Redestillation n_D^{25} 1,5529.

NMR (CCl_4): 3-H τ 5,37 (q) mit $J_{3,4A} = 8,0$ Hz und $J_{3,4B} = 9,5$ Hz; 4-H_A 7,33 (q), 4-H_B 7,61 (q) mit $J_{4A,4B} = 12,0$ Hz; für die beiden Äthylreste je ein q bei τ 6,28 und 6,35 sowie je ein t bei 8,78 und 8,98 mit $J = 7,0$ Hz.

$C_{19}H_{23}NO_3$ (318.4) Ber. C 72.82 H 7.40 N 4.47 Gef. C 72.69 H 7.39 N 4.60

2,2-Diäthoxy-1,5,6,10b-tetrahydro-2H-isoxazolo[3,2-a]isochinolin (**20**): 1,47 g (10,0 mMol) *3,4-Dihydro-isochinolin-N-oxid* und 3,48 g (30,0 mMol) *Keten-diäthylacetal* erwärmte man in 5 ccm absol. Toluol unter Stickstoff 15 Stdn. auf 100°. Nach Entfernen des Lösungsmittels und überschüss. Dipolarophils i. Vak. destillierten bei 148—165° (Bad)/0,005 Torr 2,59 g (98 %) **20** als gelbliches Öl über.

$C_{15}H_{21}NO_3$ (263,3) Ber. C 68,41 H 8,04 N 5,32 Gef. C 68,42 H 8,10 N 5,95