

Ring-Ketten-Isomerie bei *N*-(2-Hydroxyalkyl)nitronen, II¹⁾

Aliphatische Aldonitrone

Wolfgang Kliegel* und Harald Becker

Institut für Pharmazeutische Chemie der Technischen Universität Braunschweig,
Beethovenstr. 55, D-3300 Braunschweig

Eingegangen am 6. September 1976

N-(2-Hydroxyalkyl)nitrone **2** bzw. *N*-Hydroxyoxazolidine **3** werden durch Kondensation von 2-(Hydroxyamino)alkanolen **1** mit aliphatischen Aldehyden dargestellt. Die Ring-Ketten-Umlagerung $2 \rightleftharpoons 3$ läßt sich mit Hilfe der Spektroskopie und chemischer Reaktionen, die zu den Bor-Chelaten **4** der offenkettigen Nitron-Form und zu den Acyl- (**6** und **7**) sowie Oxidations-Derivaten (**10**) der Ringform führen, nachweisen. Die 3-Oxazolin-*N*-oxid-Struktur **10** wird durch 1,3-dipolare Isocyanat-Cycloaddition bewiesen.

Ring-Chain Isomerism of *N*-(2-Hydroxyalkyl)nitrones, II¹⁾

Nitrones of Aliphatic Aldehydes

N-(2-Hydroxyalkyl)nitrones **2** or *N*-hydroxyoxazolidines **3** are prepared by condensation of 2-(hydroxyamino)alkanols **1** with aliphatic aldehydes. The ring-chain interconversion between **2** and **3** is detected by means of spectroscopy and chemical reactions which lead to the boron chelates **4** of the open-chain nitron form and to the acylation (**6** and **7**) and oxidation (**10**) derivatives of the cyclic isomer. The 3-oxazoline *N*-oxide structure **10** is proved by 1,3-dipolar cycloaddition of isocyanate.

Durch Kondensation von 2-(Hydroxyamino)alkanolen **1**¹⁾ mit aliphatischen Aldehyden erhielten wir die *N*-(2-Hydroxyalkyl)nitrone **2**. Bei diesem Verbindungstyp, der auch bei der Alkylierung von aliphatischen Aldoximen mit 2-Haloalkanolen als Nebenprodukt isoliert, aber nicht näher untersucht worden ist²⁾, muß wie bei den analogen Benzaldehydnitronen¹⁾ mit der Isomerisierung zu **3** gerechnet werden. Dies um so mehr, als von den entsprechenden Schiffbasen aliphatischer Aldehyde bekannt ist³⁾, daß sie hauptsächlich in der Oxazolidin-Form vorliegen.

Im Rahmen unserer Studien einer solchen Ring-Ketten-Isomerie synthetisierten wir einige Derivate des Acetaldehyds und des Cyclohexancarbaldehyds, die entweder kristallin oder als destillierbare Flüssigkeiten anfielen.

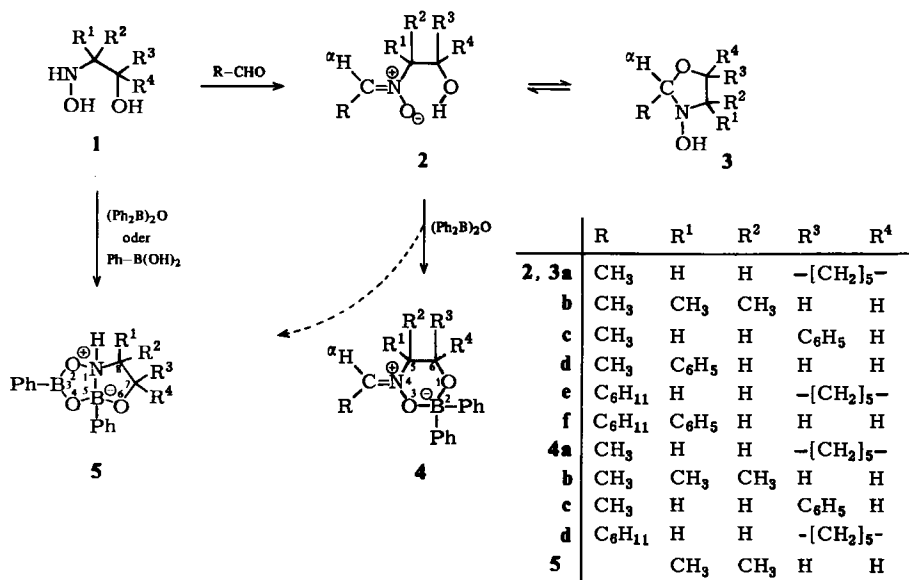
Die IR-Spektren von **2** bzw. **3** weisen mit einer deutlichen Absorption im C=N-Valenzschwingungsbereich um 1610 cm⁻¹ auf die Nitron-Struktur⁴⁾ hin und zeigen damit zumindest anteilig vorhandenes **2** an. Zusätzlich vorliegende Ring-Isomere **3** oder auch ein „Tautomer“-Gemisch⁴⁾ von **2** und **3** wird dadurch aber nicht ausgeschlossen.

¹⁾ I. Mitteil.: W. Kliegel und H. Becker, Chem. Ber. 110, 2067 (1977), vorstehend.

²⁾ G. Ch. Kamaj, A. D. Nikolaeva und V. S. Perechod'ko, Zh. Org. Khim. 5, 244 (1969) [C. A. 70, 105901t (1969)].

³⁾ E. D. Bergmann, Chem. Rev. 53, 309 (1953).

⁴⁾ Lit. ¹⁾, dort weitere Literatur.

Tab. 1. IR- und ¹H-NMR-Daten von 2/3, 4d, 6 und 7

	IR: cm ⁻¹ (KBr oder Film) ν _{C=N}	¹ H-NMR (CDCl ₃): τ (J in Hz)			2:3	
		^α HC=N	^α HC<N	^β H-C-C=N ^α ^β H-C-C<N ^α		
2/3 a	1605	3.24 (q, 6)	5.37 ^{b)} (q, 6)	7.93 (d, 6)	8.85 ^{c)} (d, 6)	70:30
b	1605	3.05 (q, 6)	5.23 (q, 6)	7.97 (d, 6)	8.67 (d, 6)	87:13 ^{d)} 93:7 ^{e)}
c	1620	3.29 (q, 6)	keine Angabe möglich ^{f)}	8.03 (d, 6)	8.50 (d, 6)	92:8
d	1615	3.15 (q, 5)	> 5.0 ^{f)}	8.06 (d, 5)	8.58 (d, 5)	80:20
e	1610	3.44 (d, 7)	nicht auf- zufinden	6.94 (m)	nicht auf- zufinden	100:0(?)
f	1605	3.54 (d, 7)	nicht auf- zufinden	7.15 (m)	nicht auf- zufinden	100:0(?)
4d	1655	3.43 (d, 7)	—	6.84 (m)	—	—
6	—	—	5.45 ^{g)}	—	> 8.0 ^{e)}	—
7	—	—	5.10 (d, 4)	—	> 8.0 ^{e)}	—

^{a)} 2/3a – d tragen drei ^βH, e und f ein ^βH.

^{b)} Zusammen mit OH.

^{c)} Teilweise durch C₆H₁₁-Multipllett verdeckt.

^{d)} Frisch destilliert, halb flüssig, halb kristallin.

^{e)} Kristallin, Schmp. 61 – 67 °C.

^{f)} Zusammen mit CHCH₂(ABX)-Multipllett.

^{g)} Schlecht aufgelöstes Dublett.

Aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ergibt sich, daß tatsächlich beide Isomeren nebeneinander existieren, und zwar mit einer signifikanten Begünstigung der offenkettigen Nitron-Form **2** auch unter wechselnden Meßbedingungen. Der jeweilige Anteil an **2** und **3** z. B. in Chloroform-Lösung läßt sich dem Flächen-Verhältnis einander zugehöriger Signale bzw. Signalgruppen entnehmen (Tab.). So geben die jeweils intensiveren Signale für das ^aH -Methinproton zwischen $\tau = 3.0$ und 3.5 ppm, die durch Spinkopplung mit den vicinalen ^bH -Protonen der Aldehyd-Komponente zum Quartett oder Dublett aufgespalten werden, den höheren Nitron-Gehalt an. Die isomeren cyclischen *O,N*-Acetale **3** zeigen für die entsprechenden Protonen Signale bei höheren τ -Werten und sind mit den Acylderivaten **6** und **7** vergleichbar. Die Verschiebungswerte stimmen mit den Angaben für ähnliche Nitrone und Oxazolidine⁴⁾ überein. Gleiches gilt für die Kopplungskonstante der ^aH - und ^bH -Spinkopplung, die bei aliphatischen Aldonitronen etwa 6 Hz beträgt^{5, 6)}.

Die Verschiebungsdifferenzen zwischen den Signalen der Isomeren **2** und **3** korrespondieren mit den Unterschieden, die bei ring-ketten-isomeren Reaktionsprodukten aliphatischer Aldehyde mit α -(Hydroxyamino)oximen⁶⁾ und 2-Hydrazinoalkanolen⁷⁾ gefunden wurden.

2b und **3b** lassen sich außerdem noch unzweifelhaft durch die Signale der geminalen Dimethylgruppierung und der Methylenprotonen unterscheiden: Bei dem offenkettigen **2b** geben beide Methylgruppen aufgrund zeitlich gemittelter magnetischer Äquivalenz ein einziges Singulett bei $\tau = 8.55$, während sie im cyclischen Isomeren **3b** sterisch fixiert sind und zwei Singuletts bei 8.80 und 8.96 verursachen, übereinstimmend mit den Befunden bei den strukturverwandten Benzaldehyd-¹⁾ und Keto-Derivaten⁸⁾. Das Methylenprotonen-Singulett von **2b** liegt bei $\tau = 6.25$; nach der Cyclisierung erscheinen die – an sich nicht mehr äquivalenten – Protonen der Methylengruppe durch zufällige Entartung ebenfalls als einfaches Signal bei $\tau = 6.45$. Auch hierbei entsprechen die Flächenintegrale dem durch die übrigen Signalpaare angezeigten Isomeren-Verhältnis, das weder durch Wechsel des Lösungsmittels noch durch Temperaturänderung deutlich zu beeinflussen war. **2b** wurde in Chloroform bei Temperaturen zwischen -60 und $+40^\circ\text{C}$ sowie in Pyridin und Trifluoressigsäure gemessen, ohne daß wesentliche Änderungen an der quantitativen Verteilung der Isomeren zu beobachten waren. Lediglich beim Vergleich der Spektren von frisch destilliertem **2b** und von der nach einiger Zeit kristallin erstarrten Substanz läßt sich eine solche Veränderung feststellen: Das noch flüssige, erst teilweise kristallisierte Destillat enthält 13% an cyclischem Isomeren **3b**, während in der durchkristallisierten Substanz (Schmelzintervall $61 - 67^\circ\text{C}$) nur noch 7% **3b** beteiligt sind.

Wie bereits berichtet wurde¹⁾, können durch Acylierung mit Diphenylborinsäure die Nitrone vom Typ **2** und mit Carbonsäure die Ring-Isomeren **3** erfaßt werden.

Im ersten Fall bildeten sich auch hier mit Diphenylborinsäureanhydrid [Oxybis(diphenylboran)] die Chelate **4** mit einer cyclischen Bor-Stickstoff-Betain-Struktur, in denen nach IR- und NMR-spektroskopischem Befund die Nitron-Struktur erhalten ist (Tab.).

⁵⁾ ^{5a)} J. E. Baldwin, B. Sklarz, R. G. Pudusery und M. K. Sultan, Chem. Commun. **1968**, 1361. –

^{5b)} P. S. Bailey, T. P. Carter und L. M. Southwick, J. Org. Chem. **37**, 2997 (1972).

⁶⁾ L. B. Volodarskii, Yu. G. Putsykin und V. I. Mamatyuk, J. Org. Chem. USSR **5**, 341 (1969).

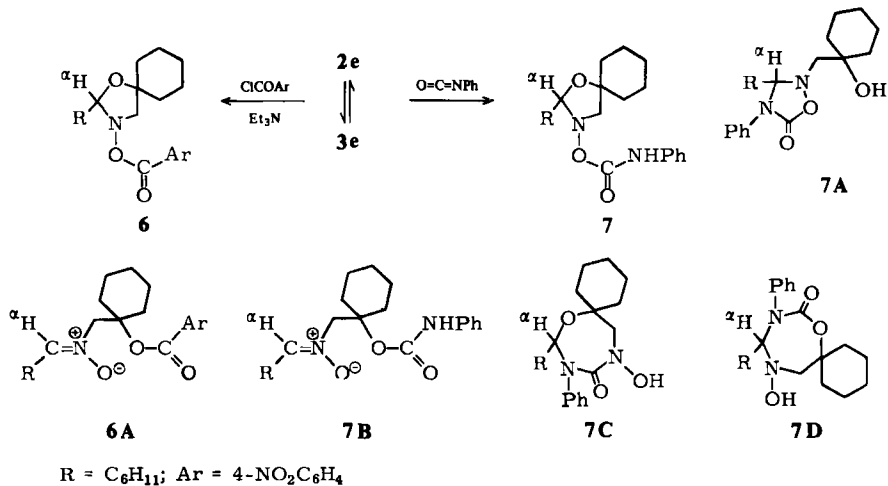
⁷⁾ ^{7a)} A. A. Potekhin, Zh. Org. Khim. **7**, 16 (1971) [C. A. **74**, 100004a (1971)]. – ^{7b)} A. A. Potekhin und T. F. Barkova, J. Org. Chem. USSR **9**, 1209 (1973). – ^{5c)} A. A. Potekhin und E. A. Bogan'kova, Chem. Heterocycl. Compd. (USSR) **1973**, 1321.

⁸⁾ T. D. Lee und J. F. W. Keana, J. Org. Chem. **40**, 3145 (1975).

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **4d** zeigt ein charakteristisches Dublett im Bereich der ^2H -Methinprotonen wie die Ausgangsverbindung **2e**. Im IR liegt die $\text{C}=\text{N}$ -Valenzschwingung der intramolekularen Iminium-Salze **4** um 50 cm^{-1} kürzerwellig gegenüber den zugehörigen Nitronen **2**, ein Phänomen, das auch bei den Benzylideniminium-Salzen dieses Typs registriert wurde¹¹.

Als Nebenprodukt der Bildung des Diphenylbor-Chelats **4b** wurde noch eine zweite Substanz gefaßt, deren Struktur (**5**) durch Synthese aus **1** und 2 mol Benzolboronsäure sowie durch Röntgen-Strukturanalyse⁹⁾ aufgeklärt wurde. Der stabile Bicyclus **5** entsteht auch bei der Umsetzung von **1** mit Oxybis(diphenylboran) unter Dearylierung in 80proz. Ausbeute. Dies legt nahe, daß **5** aus **2** oder **4** durch solvolytische Abspaltung des Aldehyds und Folgereaktionen der Diphenylbor-Komponente mit **1** gebildet wird.

Bei der Acylierung von **2** bzw. **3** mit Carbonsäurehalogenid oder Isocyanäureester entstanden die *N*-Acyloxyoxazolidine **6** und **7**. Das Prinzip dieser Acylierungsreaktionen, die die erwarteten cyclischen Derivate lieferten, wurde bereits ausführlich diskutiert¹⁾. Offenkettige Strukturen wie **6A** und **7B** werden durch die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren, die ^2H -Methin-Signale im *N,O*-Acetal-Bereich⁴⁾ aufweisen, ausgeschlossen. Das Signal des ^2H am tertiären C-Atom des Cyclohexylrestes fällt bei höherem Magnetfeld mit denen der übrigen Cyclohexylring-Protonen zusammen. Dies ist ein Anzeichen dafür, daß der abschirmende Einfluß einer Nitron-Funktion, wie er in den Ausgangs-Nitronen durch die Tieffeld-Verschiebung dieses Signals sichtbar wird, bei **6** und **7** fehlt (siehe Tab.).



7A hätte durch 1,3-dipolare Cycloaddition^{10, 11)} des Isocyanats an die Nitron-Funktion entstehen können und wird durch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nicht zuverlässig widerlegt. Aufgrund des IR-Spektrums mit einer für *O*-(Phenylcarbamoyl)hydroxylamine typischen¹²⁾ $\text{C}=\text{O}$ -Schwingung bei 1720 cm^{-1} kann das Oxadiazolidon **7A**, das im Bereich cyclischer Urethane zwischen 1740 und 1750 cm^{-1} absorbieren müßte^{11, 12)}, zurückgewiesen werden.

⁹⁾ S. J. Rettig, J. Trotter, W. Kliegel und H. Becker, Can. J. Chem. **54**, 3142 (1976).

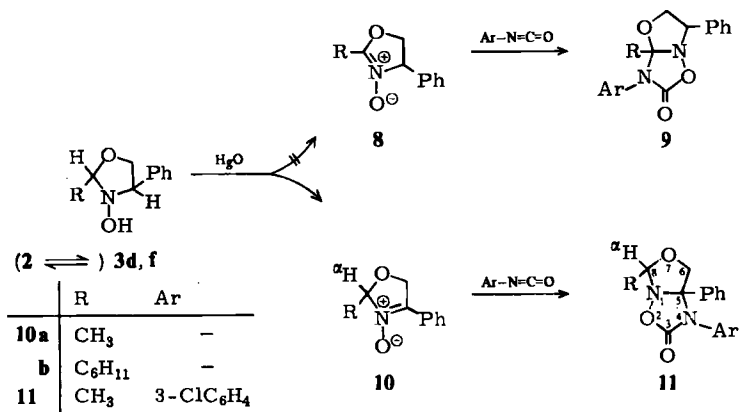
¹⁰⁾ R. Huisgen, Angew. Chem. **75**, 604 (1963); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **2**, 565 (1963).

¹¹⁾ H. Seidl, R. Huisgen und R. Grashey, Chem. Ber. **102**, 926 (1969).

¹²⁾ G. Zinner und W. Kliegel, Arch. Pharm. (Weinheim) **299**, 977 (1966).

Die Siebenringe **7 C** und **D** wären als Ergebnis einer Isocyanat-Einlagerung^{13, 14)} unter Spaltung der Acetalbindung zwischen C–N oder C–O möglich und würden dem ¹H-NMR-Spektrum nicht widersprechen. **7 C** müßte allerdings im IR die C=O-Schwingung eines *N*-Hydroxyharnstoffs zwischen 1600 und 1650 cm⁻¹ aufweisen^{12, 15)} und die Farbreaktion der Hydroxamsäurefunktion mit Eisen(III)-chlorid¹⁶⁾ geben. Beides ist nicht der Fall. **7 D** wäre bezüglich der „Urethan“-C=O-Bande kaum von **7** zu unterscheiden, kann aber durch eine scharfe N–H-Bande bei 3300 cm⁻¹ sowie durch die Amid-Bande II bei 1520 cm⁻¹, deren Auftreten an das Vorhandensein von N–H in offenkettigen Amidem geknüpft ist¹⁷⁾, ebenfalls ausgeschlossen werden. Außerdem ließe sich die *N*-Hydroxy-Funktion in **7 D** durch spontane Reaktion mit Triphenyltetrazoliumchlorid (TTC)¹⁸⁾ nachweisen. Diese Farbreaktion in alkalisch-wäßriger Lösung erfolgt mit **7** aber nur langsam, nach hydrolytischer Abspaltung des Acylrestes.

Zum Nachweis der Ring-Isomeren **3** mit α -ständigem Wasserstoff kann die Oxidation zu cyclischen *N*-Oxiden wie **8** oder **10** dienen. So werden *N*-Hydroxyoxazolidine vom Typ **3** mit vicinalen H-Atomen zu entsprechenden Oxazolin-*N*-oxiden dehydriert, selbst wenn sie ausschließlich in der offenkettigen Nitronform **2** vorliegen wie die Derivate des Benzaldehyds¹⁾. Bei aliphatischen Aldonitronen (**2**) sollte diese Reaktion wegen der größeren, spektroskopisch nachweisbaren Isomerisierungstendenz erheblich erleichtert sein.



Die Dehydrierung wurde mit Quecksilber(II)-oxid an **2** bzw. **3 d** und **f**, die beide wegen des Konjugations-Angebotes des Phenyl-Substituenten die Entstehung der endocyclischen Nitron-Doppelbindung begünstigen sollten, versucht und ergab in einwöchiger Reaktion die 3-Oxazolin-*N*-oxide **10 a** und **b** in guten Ausbeuten.

Die 2-Oxazolin-*N*-oxid-Struktur **8** wird durch die ¹H-NMR-Spektren und das Cycloadditionsprodukt **11** ausgeschlossen. Nur in **10** finden sich α H-Methinprotonen, deren NMR-Signale durch Spinkopplung mit der Methylgruppe oder dem CH des Cyclohexyl-

¹³⁾ R. Oda, M. Nomura, S. Tanimoto und T. Nishimura, Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ. **34**, 224 (1956).

¹⁴⁾ H. Böhme und W. Pasche, Arch. Pharm. (Weinheim) **302**, 81 (1969).

¹⁵⁾ H. G. Aurich und H. G. Scharpenberg, Chem. Ber. **106**, 1881 (1973).

¹⁶⁾ G. Zinner und E. U. Ketz, Pharm. Ztg. **121**, 910 (1976).

¹⁷⁾ D. H. Williams und J. Fleming, Spectroscopic Methods in Organic Chemistry, 2nd ed., McGraw-Hill, London 1973.

¹⁸⁾ G. Zinner und W. Kliegel, Arch. Pharm. (Weinheim) **299**, 166 (1966), und dort unter Anm. ¹⁴⁾ zit. Literatur.

restes aufgespalten werden, während die Spektren von **8** jeweils ein ABX-Aufspaltungsmuster für die CHCH₂-Gruppierung zeigen würden.

Obwohl Hansen und Boyd¹⁹⁾ mit 3-Oxazolin-*N*-oxiden und verschiedenen Dipolarophilen wie aktivierten Alkenen oder Dichlorketen keine Cycloaddition erreicht hatten, versuchten wir die 1,3-dipolare Cycloaddition¹⁰⁾ von 3-Chlorphenylisocyanat an die Nitronfunktion in **10a** und erhielten das Cycloaddukt **11**. Die stabile bicyclische Verbindung **11** präsentiert *N,N*- und *N,O*-Acetalfunktionen nebeneinander und ist ebenfalls durch das ²H/CH₃-Spinkopplungs-System leicht von dem hypothetischen Isomeren **9**, das keine Acetalfunktion enthält, zu unterscheiden. Im IR-Spektrum von **11** belegt die C=O-Valenzschwingung bei 1745 cm⁻¹ die Oxadiazolidon^{11,12)}-Teilstruktur.

Für die Aufnahme der ¹H-NMR-Spektren danken wir dem Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Braunschweig sowie dem Institut der Gesellschaft für Molekularbiologische Forschung mbH, Stöckheim, für die Unterstützung dieser Arbeit der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Linström-Block, nicht korrigiert. — IR-Spektren: Perkin-Elmer Infrared Spectrometer Mod. 700. — ¹H-NMR-Spektren: Geräte Varian HA 100 und T 60 sowie Bruker HFX-90 (Tetramethylsilan als innerer Standard).

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von **2** bzw. **3**: 10 mmol eines 2-(Hydroxyamino)alkanols **1**¹⁾ und 10 mmol des Aldehyds werden in 20 ml Ethanol gelöst und 1 Tag bei Raumtemp. aufbewahrt. Nach Abdestillieren von 10–15 ml Ethanol und Kühlung kristallisiert 2/3 aus oder wird i. Vak. destilliert.

N-Ethyliden-(1-hydroxycyclohexyl)methanamin-*N*-oxid (**2a**) und 2'-Methylspiro[cyclohexan-1,5'-[1,3]oxazolidin]-3'-ol (**3a**): Aus 1-(Hydroxyaminomethyl)cyclohexanol und Acetaldehyd. Ausb. 60%, Sdp. 90–100°C/0.1 Torr, $n_D^{20} = 1.4938$. — IR (Film): 3250 (sehr breit, OH), 1605 cm⁻¹ (C=N). — ¹H-NMR (CDCl₃): $\tau = 5.35$ (breit, OH), 6.20 (s, CH₂, **2a**), 7.15 (m, AB-Signal?, CH₂, **3a**), 8.0–9.0 (m, [CH₂]₅), übrige Signale s. Tab.

C₉H₁₇NO₂ (171.2) Ber. C 63.12 H 10.00 N 8.18 Gef. C 63.14 H 9.84 N 8.43

N-Ethyliden-1-hydroxy-2-methyl-2-propanamin-*N*-oxid (**2b**) und 2,4,4-Trimethyl-1,3-oxazolidin-3-ol (**3b**): Aus 2-Hydroxyamino-2-methyl-1-propanol und Acetaldehyd. Ausb. 40%, Sdp. 75 bis 77°C/0.6 Torr, $n_D^{20} = 1.4536$. Kristallisiert langsam durch: Schmp. 61–67°C. — IR (Film): 3200 (breit, OH), 1605 cm⁻¹ (C=N). — ¹H-NMR (CDCl₃, +39°C): $\tau = 5.6$ (breit, OH), 6.25 (s, CH₂, **2b**), 6.45 (q?, CH₂, **3b**), 8.55 (s, CH₃, **2b**), 8.80, 8.96 (s, s, CH₃, **3b**) übrige Signale s. Tab. — Weitere Messungen in CDCl₃ bei 0, –30 und –60°C: Keine Änderungen in Verschiebungswerten und Flächenverhältnissen: ([D₅]Pyridin): $\tau = 2.94$ (q, N=CH), 4.2 (sehr breit, OH), 6.04 (s, CH₂, **2b**), 6.2 (m, CH₂, **3b**), 8.10 (d, CH₃, **2b**), 8.49 (s, C(CH₃)₂, **2b**), 8.70 (d, CH₃, **3b**), 8.85 und 9.05 (s, s, C(CH₃)₂, **3b**); **2b**:**3b** = 7:1. — (CF₃CO₂D): $\tau = 1.70$ (q, N=CH, **2b**), 5.10 (q, N=CH, **3b**), 5.92 (s, CH₂, **2b**), 6.4 (m, CH₂, **3b**), 7.47 (d, CH₃, **2b**), 8.30 (s, C(CH₃)₂, **2b**), 8.40 (d, CH₃, **3b**), 8.80 und 9.03 (s, s, C(CH₃)₂, **3b**); **2b**:**3b** = 7:1.

C₆H₁₃NO₂ (131.2) Ber. C 54.94 H 9.99 N 10.68

Gef. C 54.78 H 9.83 N 10.69 Mol.-Masse 130 ± 4 (osmometr. in CHCl₃)

N-Ethyliden-2-hydroxy-2-phenylethanamin-*N*-oxid (**2c**) und 2-Methyl-5-phenyl-1,3-oxazolidin-3-ol (**3c**): Aus 2-Hydroxyamino-1-phenylethanol und Acetaldehyd. Ausb. 92%, Schmp. 103–104°C

¹⁹⁾ G. R. Hansen und R. L. Boyd, J. Heterocycl. Chem. 7, 911 (1970).

(aus Benzol). — IR (KBr): 3180 (OH), 1620 cm^{-1} (C=N). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 2.65$ (m, Ph), 4.3 (breit, OH), 4.78 (q, CH^X), 6.1 (m, CH_2^{B}), übrige Signale s. Tab.

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_2$ (179.2) Ber. C 67.02 H 7.31 N 7.81

Gef. C 66.66 H 7.36 N 7.84 Mol.-Masse 178 ± 5 (osmometr. in CHCl_3)

N-Ethyliden-2-hydroxy-1-phenylethanamin-N-oxid (2d) und *2-Methyl-4-phenyl-1,3-oxazolidin-3-ol (3d)*: Aus 2-Hydroxyamino-2-phenylethanol und Acetaldehyd. Ausb. 94%, Schmp. 45–46°C (aus Ethanol). — IR (KBr): 3250 (OH), 1615 cm^{-1} (C=N). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 2.66$ (m, Ph), 5.20 (q, CH^X), 5.63 und 6.23 (q und q, $\text{CH}_2^{\text{A,B}}$), 7.5 (breit, OH), übrige Signale s. Tab.

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_2$ (179.2) Ber. C 67.02 H 7.31 N 7.81 Gef. C 66.80 H 7.04 N 7.67

N-Cyclohexylmethylen(1-hydroxycyclohexyl)methanamin-N-oxid (2e): Aus 1-(Hydroxyamino-methyl)cyclohexanol und Cyclohexancarbaldehyd. Ausb. 85%, Schmp. 118–120°C (aus Benzol). — IR (KBr): 3250 (OH), 1610 cm^{-1} (C=N). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 3.44$ (d, N=CH), 4.08 (s, OH), 6.28 (s, CH_2), 6.94 (m, N=CCH), 8–9 (m, $[\text{CH}_2]_5$).

$\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{NO}_2$ (239.4) Ber. C 70.25 H 10.52 N 5.85

Gef. C 69.94 H 10.42 N 5.64 Mol.-Masse 238 ± 2 (osmometr. in CHCl_3)

N-Cyclohexylmethylen-2-hydroxy-1-phenylethanamin-N-oxid (2f): Aus 2-Hydroxyamino-2-phenylethanol und Cyclohexancarbaldehyd. Ausb. 100%, Schmp. 126–128°C (aus Benzol). — IR (KBr): 3180 (OH), 1605 cm^{-1} (C=N). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 2.75$ (s, Ph), 3.54 (d, N=CH), 5.18 (q, CH^X), 5.5 (breit, OH), 5.7 und 6.2 (m und m, $\text{CH}_2^{\text{A,B}}$), 7.15 (m, N=CCH), 8–9 (m, $[\text{CH}_2]_5$).

$\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{NO}_2$ (247.3) Ber. C 72.84 H 8.55 N 5.66 Gef. C 72.82 H 8.66 N 5.86

4-Ethyliden-2,2-diphenyl-1,3-dioxa-4-azonia-2-borataspiro[5.5]undecan (4a): 1 mmol **2a** und 0.5 mmol Oxybis(diphenylboran) werden in 5 ml Ethanol bis zum Sieden erwärmt. Nach Einengen der Lösung und Abkühlung kristallisiert **4a**. Ausb. 65%, Schmp. 158–160°C (aus Ethanol). Reaktion mit Diphenylcarbazon (DPC)²⁰⁾ positiv. — IR (KBr): 1660 cm^{-1} (C=N).

$\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{BNO}_2$ (335.3) Ber. C 75.23 H 7.81 B 3.23 N 4.17

Gef. C 74.87 H 7.77 B 3.00 N 4.18

4-Ethyliden-5,5-dimethyl-2,2-diphenyl-1,3-dioxa-4-azonia-2-boratacyclohexan (4b): **2b** wird wie vorstehend umgesetzt. Ausb. 34%, Schmp. 129–131°C (aus Benzol/Pentan). DPC-Reaktion²⁰⁾ positiv. — IR (KBr): 1650 cm^{-1} (C=N).

$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{BNO}_2$ (295.2) Ber. C 73.23 H 7.51 N 4.74 Gef. C 72.82 H 7.80 N 4.73

Beim Eindampfen der Mutterlauge von **4b** kristallisiert *8,8-Dimethyl-3,5-diphenyl-2,4,6-trioxa-1-azonia-3-bora-5-boratabicyclo[3.3.0]octan (5)*. Ausb. 17%, Schmp. 213–215°C (aus Benzol). IR-identisch mit authent. Substanz aus Benzolboronsäure und 2-Hydroxyamino-2-methyl-1-propanol⁹⁾.

Umsetzung von 2-Hydroxyamino-2-methyl-1-propanol mit Oxybis(diphenylboran): 0.10 g (1 mmol) 2-Hydroxyamino-2-methyl-1-propanol¹⁾ und 0.34 g (1 mmol) Oxybis(diphenylboran) werden in 5 ml Ethanol bis zum Sieden erwärmt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand mit Ether/Pentan zur Kristallisation gebracht. Ausb. 0.23 g (80%), Schmp. 215–216°C (aus Benzol/Ethanol). IR-identisch mit **5**. DPC-Reaktion²⁰⁾ negativ.

4-Ethyliden-2,2,6-triphenyl-1,3-dioxa-4-azonia-2-boratacyclohexan (4c): **2c** wird, wie unter **4a** beschrieben, umgesetzt. Ausb. 80%, Schmp. 143–144°C (aus Benzol). DPC-Reaktion²⁰⁾ positiv. — IR (KBr): 1670 cm^{-1} (C=N).

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{BNO}_2$ (343.2) Ber. C 76.98 H 6.46 B 3.16 N 4.08

Gef. C 76.31 H 6.19 B 3.26 N 4.35

²⁰⁾ Unter der DPC-Reaktion soll die tiefblaue Farbreaktion zum Nachweis der intakten Diphenylbor-Gruppierung⁴⁾ verstanden werden.

4-Cyclohexylmethylen-2,2-diphenyl-1,3-dioxa-4-azonia-2-borataspiro[5.5]undecan (**4d**): **2e** wird, wie unter **4a** beschrieben, umgesetzt. Ausb. 100%. DPC-Reaktion²⁰ positiv. – IR(KBr): 1655 cm⁻¹ (C=N). – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 2.7 (m, Ph), 3.43 (d, *J* = 7 Hz, N=CH), 6.27 (s, CH₂), 6.84 (m, N=CCH), 8–9 (m, [CH₂]₅).

C₂₆H₃₃BNO₂ (402.4) Ber. C 77.61 H 8.26 B 2.69 N 3.48
Gef. C 77.85 H 8.43 B 2.59 N 3.57

2'-Cyclohexyl-3'-(4-nitrobenzoyloxy)spiro[cyclohexan-1,5'-[1,3]oxazolidin] (**6**): In eine Lösung von 0.24 g (1 mmol) **2e** und 1 mmol Triethylamin in 20 ml wasserfreiem Benzol tropft man eine Lösung von 0.18 g (1 mmol) 4-Nitrobenzoylchlorid in 5 ml wasserfreiem Benzol und rührt noch 2 h bei 50°C. Nach Abtrennung des Triethylamin-hydrochlorids wird das Filtrat i. Vak. eingeeengt und der Rückstand mit Ether/Pentan zur Kristallisation gebracht. Ausb. 0.37 g (95%), Schmp. 116–117°C (aus Benzol). – IR (KBr): 1750 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 1.79 (AB-Signal, *J* = 6 Hz, C₆H₄), 5.45 (m, NCHO), 6.67 (s, CH₂), 8–9 (m, C₆H₁₁, [CH₂]₅).

C₂₁H₂₈N₂O₅ (388.5) Ber. C 64.93 H 7.26 N 7.21 Gef. C 64.63 H 7.43 N 7.29

2'-Cyclohexyl-3'-(phenylcarbamoxyloxy)spiro[cyclohexan-1,5'-[1,3]oxazolidin] (**7**): 0.24 g (1 mmol) **2e** und 0.12 g (1 mmol) Phenylisocyanat werden in 30 ml wasserfreiem Benzol 6 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abdestillieren des Benzols kristallisiert **7** aus. Ausb. 0.32 g (90%), Schmp. 134–135°C (aus Benzol). Mit TTC¹⁸) erfolgt allmähliche Rotfärbung der wäBr.-alkalischen Reaktions-Lösung, in der **7** suspendiert wird. – IR (KBr): 3300 (scharf, NH), 1720, 1520 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 2.6 (m, Ph), 5.10 (d, *J* = 4 Hz, NCHO), 5.40 (s, NH), 6.96 (AB-Signal, *J* = 13 Hz, CH₂N), 8–9 (m, C₆H₁₁, [CH₂]₅).

C₂₁H₃₀N₂O₃ (358.5) Ber. C 70.36 H 8.43 N 7.81

Gef. C 70.35 H 8.42 N 7.87 Mol.-Masse 355 ± 5 (osmometr. in CHCl₃)

2-Methyl-4-phenyl-3-oxazolin-*N*-oxid (**10a**): Eine Lösung von 1.79 g (10 mmol) **2d** in 20 ml Benzol wird mit 3 g HgO versetzt und 1 Woche lang unter gelegentlichem Schütteln bei Raumtemp. aufbewahrt. Dabei färbt sich die Suspension langsam grünlichschwarz. Die filtrierte Lösung wird i. Vak. eingeeengt und das verbleibende Öl mit Ether/Pentan zur Kristallisation gebracht. Ausb. 0.97 g (55%), Schmp. 97°C (aus Benzol). – IR (KBr): 1580 cm⁻¹ (C=N, Ph). – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 1.90 (m, H^{2,6} von Ph), 2.56 (m, H^{3,4,5} von Ph), 4.43 (q, *J* = 6 Hz, NCHO), 4.76 (AB-Signal, *J* = 1 Hz, CH₂), 8.26 (d, *J* = 6 Hz, CH₃).

C₁₀H₁₁NO₂ (177.2) Ber. C 67.78 H 6.25 N 7.90 Gef. C 68.13 H 6.19 N 7.88

2-Cyclohexyl-4-phenyl-3-oxazolin-*N*-oxid (**10b**): **2f** wird wie vorstehend umgesetzt. Ausb. 77%, Schmp. 115–117°C (aus Benzol). – IR (KBr): 1580 cm⁻¹ (C=N, Ph). – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 1.8 (m, H^{2,6} von Ph), 2.5 (m, H^{3,4,5} von Ph), 4.72 (m, überlagerte Signale von NCHO, CH₂), 7.83 (m, CCHC), 8–9 (m, [CH₂]₅).

C₁₃H₁₉NO₂ (245.3) Ber. C 73.44 H 7.80 N 5.71 Gef. C 73.02 H 7.69 N 5.71

4-(3-Chlorphenyl)-8-methyl-5-phenyl-2,7-dioxa-1,4-diazabicyclo[3.3.0]octan-3-on (**11**): 0.14 g (0.8 mmol) **10a** und 0.12 g (0.8 mmol) 3-Chlorphenylisocyanat werden in 20 ml wasserfreiem Benzol 8 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abdestillieren des Benzols wird der Rückstand mit Ether/Pentan zur Kristallisation gebracht. Ausb. 0.14 g (54%), Schmp. 90–91°C (aus Benzol). – IR (KBr): 1745 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 2.5–3.3 (m, Ph, C₆H₄), 4.93 (q, *J* = 6 Hz, OCHN), 5.48 (AB-Signal, *J* = 10 Hz), 8.58 (d, *J* = 6 Hz, CH₃).

C₁₇H₁₅ClN₂O₃ (330.8) Ber. C 61.73 H 4.57 N 8.47 Gef. C 61.66 H 4.56 N 8.52