

Der Einfluß sterischer und elektronischer Faktoren auf die Stabilität von Aldonitronen und ihre Umwandlung in Isoxazolidine

Hans Günter Aurich*, Joachim Eidel¹⁾ und Michael Schmidt²⁾

Fachbereich Chemie der Universität Marburg,
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

Eingegangen am 5. März 1985

Bei der Umsetzung von *tert*-Butylhydroxylamin (1A) mit den Aldehyden 2a–i isolierten wir die Nitrone 3Aa–Ai. 1B–D reagieren analog. 3Aa–Ac wandeln sich langsam in die Isoxazolidine 5Aa–Ac um, 3Ad–Ai dagegen nicht. Bei der Reaktion von Phenylhydroxylamin (1F) mit 2a–d entstehen 5Fa–Fd, ebenso werden mit 1E 5Ea, Ed und das umgelagerte 5Ub erhalten. Aus 1F und 2f–h bilden sich andererseits die Nitrone 3Ff–Fh. 3Ff liegt im Gleichgewicht mit einem Dimeren der Struktur 6 vor. – Während 5Fa–Fd ebenso wie 5Ea, Ub und Ed in Lösung nicht wieder in die Nitrone 3 zerfallen, findet man für 5Aa–Ac Cycloreversion. Von 5Ab über 5Bb bis 5Cb nimmt die Tendenz zur Cycloreversion stetig ab, ihr Ausmaß ist auch vom Lösungsmittel abhängig. Beim Zerfall von 5Aa und Bb können acyclische Verbindungen 7 als Zwischenstufen nachgewiesen werden. 9, das aus 1A und Acrolein (8) entsteht, zerfällt nicht in 3Aa und 11. Die relative Stabilität der Nitrone 3 und ihrer Umwandlungsprodukte 5 wird auf der Grundlage elektronischer und sterischer Effekte diskutiert.

The Influence of Steric and Electronic Effects on the Stability of Aldonitrones and on their Conversion into Isoxazolidines

The nitrones 3Aa–Ai were isolated from the reaction of *tert*-butylhydroxylamine (1A) with aldehydes 2a–i. 1B–D react in an analogous manner. 3Aa–Ac convert slowly into the isoxazolidines 5Aa–Ac, whereas 3Ad–Ai do not. Phenylhydroxylamine (1F) reacts with 2a–d to yield 5Fa–Fd, likewise compounds 5Ea, Ed and the rearranged product 5Ub are formed from 1E. Reaction of 1F and 2f–h, however, yields the nitrones 3Ff–Fh. 3Ff exists in an equilibrium with a dimer of structure 6. – Compounds 5Aa–Ac were found to undergo cycloreversion to give the nitrones 3 in solution, whereas 5Fa–Fd as well as 5Ea, Ub, and Ed did not. There is a steady decrease in the tendency for cycloreversion in the order 5Ab > 5Bb > 5Cb, however, the degree of cycloreversion is also solvent-dependent. Acyclic compounds 7 were found to be intermediates in the conversion of 5Aa and Bb into the corresponding nitrones. Compound 9, formed from 1A and acrolein (8), does not decompose to yield its components 3Aa and 11. The influence of electronic and steric effects on the relative stability of the nitrones 3 and isoxazolidines 5 is discussed.

Nitronen des Typs 3 können grundsätzlich in die tautomere Hydroxylamin-Form 4 übergehen. Diese ist jedoch in der Regel energetisch wesentlich ungünstiger und liegt nur dann in nachweisbarer Konzentration vor, wenn eine zusätzliche Stabilisierung durch andere funktionelle Gruppen erfolgt^{3–6)}. Trotzdem führt die Bildung von geringen Mengen von 4

im Rahmen eines Gleichgewichts dazu, daß eine Reihe von Nitronen durch Cycloaddition mit der tautomeren Form **4** in die Isoxazolidine **5** übergeht⁷⁻¹⁰. Auf Grund umfangreicher Untersuchungen kamen *Princ* und *Exner*¹¹) zu der Auffassung, daß *N*-Phenylnitronen mit zwei Protonen am β -C-Atom sich so schnell in **5** umwandeln, daß sie nicht isoliert werden können. Dagegen ergibt die Kondensation von *N*-Alkylhydroxylaminen mit Aldehyden oder Ketonen Nitronen, die sich in der Regel isolieren lassen. Unter bestimmten Umständen können solche Aldonitrone langsam in Isoxazolidine übergehen. Damit stimmen auch Ergebnisse von *De Sarlo* et al.^{12,13}) über Kondensationsprodukte von Phenylacetaldehyd mit *N*-substituierten Hydroxylaminen überein. Diese Autoren konnten darüber hinaus für das Kondensationsprodukt mit *N*-Methylhydroxylamin in Deuteriochloroform die Einstellung eines Gleichgewichts zwischen dem Nitron **3** \rightleftharpoons **4** und der Isoxazolidin-Form **5** beobachten.

Um Aufschluß über die Faktoren zu erhalten, die für die Umwandlung von Nitronen in Isoxazolidine verantwortlich sind, haben wir eine Reihe von *N*-Alkyl- und *N*-Arylhydroxylaminen mit Aldehyden ($R^2 = \text{Alkyl}$ oder Aryl , $R^3 = \text{H}$; R^2 und $R^3 \neq \text{H}$) umgesetzt und die Produkte insbesondere NMR-spektroskopisch untersucht.

A) Umsetzung von *N*-substituierten Hydroxylaminen mit Aldehyden unter Bildung von Nitronen **3** und deren Umwandlung in Isoxazolidine **5**

Bei der Umsetzung von Hydroxylaminen **1** mit Aldehyden **2** konnten wir erwartungsgemäß in einer Reihe von Fällen die Nitronen **3** isolieren (siehe Schema 1). Sie lassen sich eindeutig durch ihre ¹H-NMR-Spektren¹⁹) (Signal des Protons am α -C-Atom: $\delta = 6.2-7.7$) und ¹³C-NMR-Spektren (Signal des α -C-Atoms: $\delta = 128-146$, $J_{\text{CH}} = 175-181$ Hz) charakterisieren (Tab. 1)¹⁴). NMR-spektroskopisch gelingt auch der Nachweis einiger bei der Bildung der Folgeprodukte **5** intermediär auftretender Nitronen **3**.

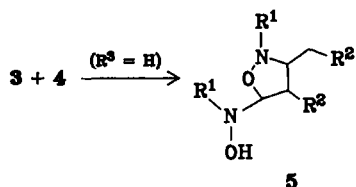
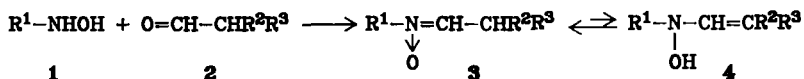
Tab. 1. Charakteristische NMR-Daten der Nitronen **3** (δ -Werte, J in Hz)^{a)}

Nr.	¹ H-NMR α -H	¹³ C-NMR α -C	Nr.	¹ H-NMR α -H	¹³ C-NMR α -C
3Aa	6.18 (q, 5.7) ^{b)}	128.6 (d)	3Dd	6.8 (t, 6)	—
3Ea ^{c)}	6.91 (q, 5.8) ^{d,e)}	133.8 (d, 181)	3Ae	6.9 (t, 6) ^{h)}	—
3Ab	6.25 (t, 5.6) ^{b)}	135.9 (d)	3Af	6.62 (d, 7)	140.1 (d, 175)
3Bb	6.66 (t, 5.7) ^{f)}	135.4 (d, 178) ^{g)}	3Ff	7.05 (d, 7.3)	146.0 (d, 175)
3Cb	6.8 (t, 5.8) ^{h)}	—	3Ag	6.96 (d, 7)	137.7 (d, 177)
3Hb ^{o)}	6.84 (t, 6)	144.3 (d, 176)	3Fg	7.33 (d, 7)	142.1 (d, 179)
3Ib ^{c)}	6.82 (t, 6)	144.6 (d, 178)	3Ah	zwischen 7.0 und 7.4	—
3Kb	6.78 (t, 6)	144.7 (d, 178)	3Ch	zwischen 7.35 und 7.6) ^{h)}	—
3Lb	6.76 (t, 6)	144.7 (d, 179)			
3Ac	6.34 (t, 5.7) ^{b,i)}	134.4 (d, 175)	3Fh	7.72 (d, 7.6)	139.5 (d, 181)
3Ad	6.9 (t, 6) ^{h)}	—	3Ai	7.25 (d, 7) ^{h)}	—

a) In [D]Chloroform, falls nicht anders angegeben. — b) In [D₆]Benzol. — c) In der Reaktionsmischung nachgewiesen. — d) In [D₈]Toluol. — e) $\delta = 7.51$, $J = 5.8$, in CDCl₃. Die Tieffeldverschiebung verdeutlicht den Lösungsmiteleinfluß. — f) $\delta = 6.79$, in [D₈]Tetrahydrofuran. — g) In [D₈]Tetrahydrofuran. — h) In Tetrachlorkohlenstoff. — i) $\delta = 7.3$, in D₂O.

Ein Teil der isolierten Nitrone, die am β -C-Atom nur einen Rest tragen ($R^3 = H$), wandelt sich bei längerem Stehenlassen in reinem Zustand ohne Lösungsmittel in die Isoxazolidine **5** um. Bei einer Reihe von Umsetzungen von **1** und **2** konnten wir dagegen nur die Isoxazolidine **5** isolieren. Ihre Charakterisierung gelingt mit Hilfe der typischen Signale für das 5-H im 1H -NMR.²¹⁾ und für die C-Atome 3 bis 5 im ^{13}C -NMR-Spektrum (Tab. 2).

Schema 1



R ¹		R ¹	
A	tBu	G	C ₆ H ₄ Me-(4)
B	iPr	H	C ₆ H ₄ Me-(2)
C	Me	I	C ₆ H ₃ Me ₂ -(2,4)
D	PhCH ₂	K	C ₆ H ₃ Me ₂ -(2,6)
E	Me ₂ C(CN)	L	C ₆ H ₂ Me ₃ -(2,4,6)
F	Ph	U	Me ₂ C(CN) an NOH EtCH(CN) an N-2

	R ²	R ³		R ²	R ³
a	H	H	e	C ₆ H ₃ (tBu) ₂ -(3,5)	H
b	Me	H	f	Me	Me
c	Et	H	g	Me	Ph
d	Ph	H	h	Ph	Ph
			i	C ₆ H ₃ (tBu) ₂ -(3,5)	C ₆ H ₃ (tBu) ₂ -(3,5)

Isolierte Nitrone **3**Aa¹⁵⁾, Ab, Bb, Cb, Kb, Lb, Ac¹⁵⁾, Ad¹³⁾, Dd, Ae, Af⁶⁾, Ff, Ag¹⁶⁾, Fg, Ah, Ch, Fh, AiBei der Bildung von **5**
nachgewiesene Nitrone **3**

Ea, Hb, Ib

Isolierte Isoxazolidine **5**Aa, Ea, Fa¹⁷⁾, Ab, Bb, Cb, Fb⁶⁾, Gb, Hb, Ib, Ac, Fc⁸⁾, Dd, Ed, Fd¹²⁾, Ub

Von den Hydroxylaminen reagiert *N-tert*-Butylhydroxylamin (**1A**) einheitlich mit allen Aldehyden **2a–i** unter Bildung der entsprechenden Nitrone **3Aa–Ai**. Mit Diphenylacetaldehyd (**2h**) in Diethylether gelingt es, das zunächst gebildete Hydroxy-Enamin **4Ah** zu isolieren, das sich dann in Deuteriochloroform im Verlauf einiger Stunden in das thermodynamisch stabilere Nitron **3Ah** umwandelt.

Im Unterschied zu **1A** erhält man mit *N*-Phenylhydroxylamin (**1F**) und den Aldehyden **2a–d** die Isoxazolidine **5Fa–Fd**, ohne daß die Nitrone **3** dabei nachgewiesen werden können. Dagegen bleibt die Reaktion mit den am β -C-Atom zweifach substituierten Aldehyden **2f–h** auf der Stufe der Nitrone **3Ff–Fh** ste-

hen. Lediglich bei der Umsetzung mit **2f** entsteht im Gleichgewicht mit **3Ff** ein Dimeres, dem die Struktur eines (3 + 3)-Cycloaddukts **6²⁰⁾** mit zwei *cis*-ständigen Isopropylgruppen zukommt, wie die ¹H-NMR-Daten²²⁾ zeigen.

Tab. 2. Charakteristische NMR-Daten der Isoxazolidine **5** (δ -Werte, *J* in Hz)^{a)}

Nr.	5-H	C-3	C-4	C-5
5Aa I ^{b)}	4.99 ^{c)}	51.9	40.2	87.6
II	5.10 ^{c)}	50.8	39.2	86.2
5Ea I ^{b)}	5.34 (dd, 4.6 u. 7.7)	58.7 (134)	41.3 (133)	87.6 (160)
II	5.21 (dd, 5.0 u. 7.6)	57.3	40.0	88.3
5Fa I ^{b)}	5.74 (dd, 5.0 u. 7.7)	62.6 (140)	36.9 (134)	92.6 (161)
II	5.76 (dd, 3.0 u. 7.2)	60.9 (140)	38.8 (133)	92.4 (161)
5Ab	4.55 (d, 9.2) ^{e)}	61.6 (134)	39.9 (133)	95.3 (150) ^{d)}
5Bb	4.30 (d, 6.7) ^{d)}	66.2 (137)	40.6 (132)	100.0 (159) ^{d)}
5Cb	4.18	71.4 (131)	41.5 (134)	101.9 (158)
5Fb	5.25 (d, 6)	76.4 (140)	43.4 (134)	99.3 (160) ⁱ⁾
5Gb	5.17 (d, 4.4)	76.5 (137)	44.0 (134)	99.3 (159)
5Hb	4.85 (d, 4.15)	69.7 (136)	40.8 (134)	99.8 (158)
5Ib	4.81 (d, 3.7)	70.1 (140)	40.6 (135)	99.9 (160)
5Ac	4.65 (d, 9.4) ^{c)}	59.1 (134)	47.4 (124)	94.5 (155) ^{d)}
5Fc	5.28 (d, 5) ^{j)}	72.9 (139)	50.7 (134)	98.6 (159)
5Dd	4.55 (d, 1) ^{e)}	—	—	—
5Ed	5.48 (d, 8.3)	67.3 (137)	50.0 (131)	92.8 (157)
5Fd	5.67 (d, 6) ^{g)}	77.6 (137)	55.9 (134)	100.2 (161)
5Ub^{h)}	4.74 (d, 2.7)	67.4 (138)	40.8 (138)	95.8 (160)

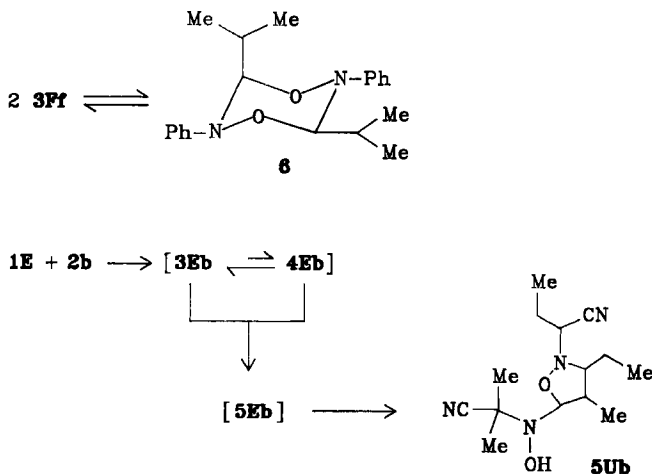
^{a)} In [D₂]Chloroform, falls nicht anders angegeben. — ^{b)} Es liegen zwei Diastereomere vor; **5Aa**: I:II > 10:1 in C₆D₆, ca. 2:1 in CDCl₃; **5Ea**: I:II = 9:1; **5Fa**: I:II = 2:1. — ^{c)} In [D₆]Benzol. — ^{d)} In [D₈]Tetrahydrofuran. — ^{e)} In [D₆]Dimethylsulfoxid. — ^{f)} Siehe Lit.⁸⁾. — ^{g)} Siehe Lit.¹²⁾. — ^{h)} An N-2 liegt statt der (Me₂C—CN)-Gruppe eine (1-Cyan-1-propyl)-Gruppe vor. — ⁱ⁾ Siehe Lit.⁶⁾, dort werden für [D₆]Dimethylsulfoxid angegeben: C-3: 76.4, C-4: 43.4, C-5: 99.5.

Die Umsetzungen verschiedener Hydroxylamine mit Propionaldehyd (**2b**) machen die unterschiedliche Produktbildung besonders deutlich. Mit *p*-Tolyhydroxylamin (**1G**) bildet sich, ebenso wie mit **1F**, ein Isoxazolidin **5**. Im Falle der *o*-monosubstituierten Verbindungen **1H** und **I** lassen sich die entsprechenden Nitrone **3Hb** und **Ib** als Zwischenstufen bei der Bildung von **5Hb** und **Ib** NMR-spektroskopisch nachweisen. Dagegen isoliert man mit den *o,o'*-disubstituierten aromatischen Hydroxylaminen **1K** und **L** die Nitrone **3Kb** und **Lb**. Mit *N*-Isopropylhydroxylamin (**1B**) und *N*-Methylhydroxylamin (**1C**) erhält man, ebenso wie mit **1A**, die entsprechenden Nitrone **3Bb** bzw. **Cb**.

2-Hydroxyamino-2-methylpropanitril (**1E**) reagiert infolge verringerter Nucleophilie viel langsamer als alle anderen Hydroxylamine. Mit **2b** bildet sich ein Isoxazolidin **5Ub**, das aus **5Eb** durch Umwandlung eines der beiden (Me₂C—CN)-Reste in einen (1-Cyan-1-propyl)-Rest entstanden sein muß.

Die charakteristischen ¹H- und ¹³C-NMR-Daten beweisen eindeutig die Isoxazolidin-Struktur (Tab. 2). Die (1-Cyan-1-propyl)-Gruppierung wird ebenfalls durch ¹H-NMR- und

^{13}C -NMR-Spektrum belegt. Die Frage, ob sich diese Gruppierung am N-Atom des Rings oder an der exocyclischen Hydroxyaminogruppe befindet, läßt sich dagegen mit Hilfe der NMR-Spektren nicht entscheiden. Wir bevorzugen die hier angegebene Struktur **5Ub**, weil bei Oxidation ein Aminyloxid entsteht, bei dem sich an der Aminyloxidgruppe neben dem Isoxazolidinring ein tertiärer Alkylrest und kein sekundärer befindet, wie das für die alternative Struktur zu erwarten wäre²³.



Im Unterschied zur Umsetzung mit Propionaldehyd (**2b**) isoliert man bei der Reaktion von **1E** mit Acetaldehyd (**2a**) und Phenylacetaldehyd (**2d**) die Isoxazolidine **5Ea** bzw. **Ed**, bei denen beide (Me₂C-CN)-Gruppen intakt geblieben sind. Dabei läßt sich zwischenzeitlich das Nitron **3Ea** neben anderen, nicht weiter identifizierten Produkten nachweisen.

Auch mit Benzylhydroxylamin (**1D**) deutet sich bereits ein im Vergleich zum *tert*-Butylhydroxylamin verändertes Reaktionsverhalten an. So konnte bei seiner Umsetzung mit Phenylacetaldehyd **2d** das Nitron **3Dd** isoliert werden, wenn man die Reaktion nach 10 Minuten durch Abkühlen mit flüssigem Stickstoff unterbrach. Bereits bei längerem Stehenlassen einer Lösung von **3Dd** in Chloroform erfolgt jedoch Umwandlung zu **5Dd**.

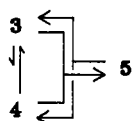
Mit Ausnahme von **3Ad** und **Ae** wandeln sich die Nitrone **3**, die aus aliphatischen Hydroxylaminen (1A-C) und Aldehyden mit nur einem Substituenten am β -C-Atom (**2a-c**) gebildet wurden, beim Stehenlassen ohne Lösungsmittel im Laufe mehrerer Tage oder Wochen in die entsprechenden Isoxazolidine **5** um.

Die mit den Aldehyden **2b-d** erhaltenen Isoxazolidine **5** bestehen nach Ausweis der NMR-Spektren aus einem einzigen Stereoisomeren. Über die Anordnung der Substituenten an den drei chiralen C-Atomen des Isoxazolidinrings kann aus den ^1H -NMR-Spektren keine sichere Aussage abgeleitet werden. Lediglich die durch Umsetzung mit Acetaldehyd erhaltenen Isoxazolidine **5Aa**, **Ea** und **Fa** treten in zwei diastereomeren Formen auf. Aber auch hier kann man nur für **5Ea** auf der Grundlage der von Huisgen²⁴) erarbeiteten Beziehung $\Delta\delta(4\text{-H-cis}) > \Delta\delta(4\text{-H-trans})$ eine Zuordnung treffen. So muß dem Isomeren **5EaI** $[\delta(4\text{-H}) = 2.84$ und

2.44, $\Delta\delta(4\text{-H}) = 0.4$ ppm] die 3,5-*trans*-Konfiguration, dem Isomeren **5EaII** [$\delta(4\text{-H}) = 2.96$ und 2.13 , $\Delta\delta(4\text{-H}) = 0.83$ ppm] entsprechend die 3,5-*cis*-Konfiguration zugeschrieben werden.

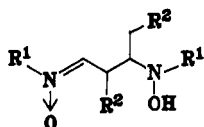
B) Die Cycloreversion der Isoxazolidine 5

Im Gegensatz zu den *N*-arylsubstituierten Isoxazolidinen **5F–I** und den Cyanpropyl-substituierten Isoxazolidinen **5Ea, Ed** und **Ub**, für die wir keine Anzeichen einer Cycloreversion fanden, zerfallen die *N*-alkylsubstituierten Isoxazolidine **5A–D** in Lösung wieder teilweise oder vollständig in die entsprechenden Nitrone **3**, wie NMR-spektroskopische Untersuchungen ergaben. Ausmaß und Geschwindigkeit des Zerfalls sind dabei vom Lösungsmittel und von den Substituenten abhängig, insbesondere von R^1 . So wird **5Ab** in Chloroform, Benzol oder Tetrahydrofuran im Rahmen der Erfassungsgrenze der NMR-Spektroskopie (maximal 98%) vollständig in **3Ab** zurückverwandelt. Während jedoch in Chloroform bereits nach 30 Minuten kein **5Ab** mehr nachweisbar ist, liegt in Benzol die Halbwertszeit des Zerfalls von **5Ab** in der Größenordnung von 1.5 Stunden und in Tetrahydrofuran sogar bei etwa 10 Stunden. **5Ac** verhält sich ähnlich. **5Bb** dissoziiert zwar in Chloroform innerhalb von 2 Tagen vollständig, in Tetrahydrofuran liegen aber noch nach 14 Tagen **5Bb** und **3Bb** in vergleichbaren Konzentrationen vor. **5Cb** läßt sich bei gleicher Ausgangskonzentration ($5.75 \cdot 10^{-2}$ mol/l) in Chloroform noch nach 5 Wochen zu 20–30% neben dem Nitron **3Cb** nachweisen.



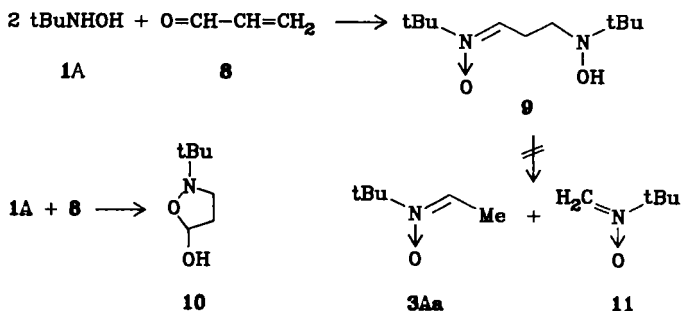
In Lösung im Gleichgewicht
vorliegende Verbindungen:

Aa, Ab, Bb, Cb, Ac, Cd¹²⁾, **Dd**



7Aa: $R^1 = t\text{Bu}$, $R^2 = \text{H}$

Bb: $R^1 = i\text{Pr}$, $R^2 = \text{Me}$



Gerade an der Grenze der NMR-spektroskopischen Nachweisbarkeit ist die Rückbildung des Nitrons **3Dd** aus **5Dd** nach mehrtägigem Stehenlassen einer Lösung in Deuteriomethylsulfoxid. Für die entsprechende *N*-Methylverbindung **5Cd** hatte *De Sarlo*¹²⁾ in Deuteriochloroform noch deutlich die Ausbildung eines Gleichgewichts mit **3Cd** beobachten können, wie wir das auch für **5Cb** fanden.

Eine wichtige Besonderheit kann bei der relativ langsamen Cycloreversion von **5Aa** und **5Bb** beobachtet werden. Hier lassen sich als Zwischenstufen die acyclischen Verbindungen **7** ¹H-NMR-spektroskopisch nachweisen²⁵⁾.

Durch Umsetzung von *tert*-Butylhydroxylamin (**1A**) mit Acrolein (**8**) im Verhältnis 2:1 gelang uns die Darstellung des Nitrons **9** [α -CH (¹H-NMR): $\delta = 6.93$, $J = 6.2$ Hz; (¹³C-NMR): $\delta = 135.5$, $J_{CH} = 177$ Hz], das im Gegensatz zum (1:1)-Addukt **10**¹⁵⁾ in der acyclischen Form vorliegt und im Unterschied zur strukturell verwandten Zwischenstufe **7Aa** bzw. **Bb** auch nicht in seine beiden Nitron-Komponenten **3Aa** und **11** zerfällt.

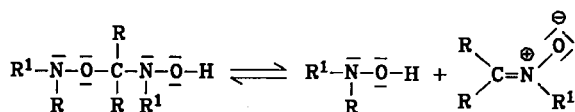
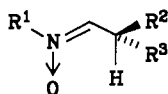
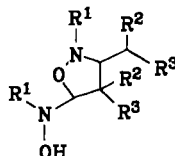
C) Diskussion der Ergebnisse

Eine Antwort auf die Frage nach den Faktoren, welche die Stabilität der Nitrone **3** und ihrer Umwandlungsprodukte **5** bestimmen, läßt sich aus der Begünstigung der einen oder anderen Form ableiten. Die bei der Cycloreversion von **5** neben **3** gebildete energiereichere Hydroxy-Enamin-Form **4** wandelt sich so schnell in die energieärmere Nitron-Form **3** um, daß sie nicht nachweisbar ist. Auch die prinzipiell mögliche Zwischenstufe **7** konnte nur in einigen Fällen in geringer Konzentration kurzzeitig nachgewiesen werden. **4** und **7** beeinflussen daher das potentielle Gleichgewicht zwischen den Nitronen **3** und ihren Umwandlungsprodukten **5** nicht.

Das gleichzeitige Vorliegen von **3** und **5** in einigen Fällen ($R^1 = \text{Alkyl}$, $R^3 = \text{H}$) zeigt, daß hier beide Formen durch eine Balance der elektronischen und sterischen Faktoren energetisch nahezu gleichwertig sind. Durch geringfügige Änderungen im Molekül oder durch die Wahl eines anderen Lösungsmittels kann das potentielle Gleichgewicht bei gleicher Konzentration deutlich in die eine oder andere Richtung verschoben werden. Stärker polare Lösungsmittel begünstigen dabei die Nitrone **3**²⁶⁾. Insbesondere wird die Nitron-Form aber infolge der erheblichen positiven Ladungsdichte am Stickstoff durch Substituenten R^1 mit Elektronendonatorcharakter stabilisiert. Während mit $R^1 = \text{tBu}$ (**Aa** und **Ad**) das Gleichgewicht völlig auf der Seite des Nitrons **3** liegt, erfolgt mit $R^1 = \text{Me}_2\text{C}-\text{CN}$ (**Ea** und **Ed**) infolge der stark verringerten Donorfähigkeit²⁷⁾ keine Cycloreversion von **5**. Auch die Abstufung des Ausmaßes der Rückbildung von **3** aus **5** in der Reihenfolge $\text{tBu} > \text{iPr} > \text{Me}$ (**Ab** > **Bb** > **Cb**) wird durch den in dieser Reihenfolge abnehmenden Elektronendonatorcharakter²⁹⁾ erklärt.

Durch eine Phenylgruppe am Stickstoffatom ($R^1 = \text{Ph}$, $R^3 = \text{H}$) wird die Nitron-Form nicht mehr ausreichend stabilisiert. Hier profitiert die cyclische Verbindung **5** vom Energiegewinn, der mit der π -Konjugation zwischen dem freien Elektronenpaar am Stickstoffatom und den π -Elektronen des Phenylrings verbunden ist³⁰⁾. Das führt zu einer Stabilisierung der Pseudo-Halbacetal-Gruppierung.

rung **12** der Isoxazolidin-Form **5**. So zeigen die Isoxazolidine **5F–I** in Lösung auch nach mehreren Tagen keine Anzeichen einer Cycloreversion. Da die π -Konjugation auch die Enamin-Form **4** energieärmer macht und somit ihre Entstehung aus **3** beschleunigt, verläuft mit $R^1 = \text{Phenyl (F)}$ oder 4-Tolyl (G) die Bildung von **5** so schnell, daß die Nitrone **3** weder isoliert noch intermediär nachgewiesen werden können. Verdrillung der Phenylgruppe durch o,o' -Disubstitution verhindert dagegen die Isoxazolidin-Bildung.

**12****13****14**

Sterische Effekte werden zum entscheidenden Faktor, wenn in die β -Position des Nitrons ein zweiter Substituent eingeführt wird ($R^3 \neq \text{H}$). In den entsprechenden Isoxazolidinen würde dann durch die beiden Substituenten in 4-Stellung infolge Wechselwirkung mit der $R^2R^3\text{CH}$ -Gruppe in 3-Position und der $R^1-\text{N}(\text{OH})$ -Gruppe in 5-Position die Torsionsspannung erheblich anwachsen (siehe Formel **14**), während in der Konformation **13** des Nitrons kaum destabilisierende Wechselwirkungen auftreten dürften. Dies führt dazu, daß diese Verbindungen selbst mit *N*-Phenylsubstituenten als Nitrone vorliegen und keine Isoxazolidine gebildet werden²⁸⁾. Mit $R^1 = \text{Ph}$, $R^2 = R^3 = \text{Me}$ (**Ff**) beobachtet man allerdings neben dem Nitron **3** noch sein dimeres (3 + 3)-Cycloaddukt **6**.

Die acyclische Form **7** konnte zwar in zwei Fällen als Zwischenstufe der Umwandlung **5** \rightarrow **3** nachgewiesen werden, ist jedoch energetisch ungünstiger als das Nitron **3**, wie ihr Zerfall beweist. Erst die zu **7** analoge Verbindung **9** ist besser stabilisiert als das entsprechende cyclische Isoxazolidin-Tautomere einerseits und seine beiden Nitron-Komponenten **3Aa** und **11** andererseits. Ein Zerfall von **9** in **3Aa** und **11** tritt offensichtlich deshalb nicht ein, weil das Methylenamin-*N*-oxid **11** energetisch ungünstiger ist als die Nitrone **3** mit Alkylresten am α -C-Atom³¹⁾. Ringschluß zum entsprechenden Isoxazolidin-Tautomeren würde aber hier neben dem Verlust der gut stabilisierten Nitrongruppe noch die Ausbildung einer relativ ungünstigen Pseudo-Halbacetalgruppe zur Folge haben. Da **9** an den β -C-Atomen keine weiteren Substituenten mehr trägt, würden außerdem beim Ringschluß auch keine energetischen Vorteile bezüglich der sterischen Wechselwirkung entstehen³²⁾, wie das zweifellos bei der Cyclisierung von höher substituierten Verbindungen **7** anzunehmen wäre.

Schließlich weist die Tatsache, daß **9** nicht das entsprechende Isoxazolidin bildet, während das (1:1)-Addukt **10**¹⁵⁾ von *tert*-Butylhydroxylamin an Acrolein ausschließlich in der cyclischen Form vorliegt, auf die größere energetische Stabilisierung der Nitrongruppe im Vergleich zur Aldehydgruppe hin.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert; zu ihrer Bestimmung diente das Heizmikroskop der Fa. C. Reichert, Wien. — Die Elementaranalysen wurden von der Abteilung Routine-Analytik des Fachbereichs Chemie, Universität Marburg, ausgeführt. — Zur Aufnahme der Spektren dienten die folgenden Geräte. ¹H-NMR: Varian T 60, Jeol FX-100 und Bruker WH-400; ¹³C-NMR: Varian XL-100, Jeol FX-100 und Bruker WH-400. — MS: Varian 711 [Felddesorption (FD)], Varian CH 7 [Electron Impact (EI), 70 eV]. — IR: Beckman IR-33 und Perkin-Elmer PE 457.

Bis[3,5-di(*tert*-butyl)phenyl]acetaldehyd (**2i**). — 1) Zu 7 g Mg in 50 ml Et₂O werden 180 g (0.64 mol) 3,5-Di(*tert*-butyl)benzylbromid³⁷⁾ in 50 ml Et₂O getropft. Dabei beginnt die Lösung zu siedeln. Dann wird noch 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Zusatz von H₂O wird die organische Phase abgetrennt und mit MgSO₄ getrocknet. Man filtriert, destilliert das Lösungsmittel ab und kristallisiert aus EtOH um; Ausb. 75 g (58%) 1,2-Bis[3,5-di(*tert*-butyl)phenyl]ethan; farbloser Feststoff vom Schmp. 96°C. — IR (KBr): 1600, 1370, 1255 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CCl₄; 60 MHz): δ = 1.3–1.4 [s; 36H, C(CH₃)₃], 3.0 (s; 4H, CH₂), 7.15 (d, *J* = 1.4 Hz; 4H, *o*-Aromaten-H), 7.35 (t, *J* = 1.4 Hz; 2H, *p*-Aromaten-H). — MS (EI): *m/z* = 406 (M⁺). C₃₀H₄₆ (406.7) Ber. C 88.60 H 11.40 Gef. C 88.66 H 11.28

2) 40.7 g (0.1 mol) 1,2-Bis[3,5-di(*tert*-butyl)phenyl]ethan in 100 ml CCl₄ werden mit 35.6 g *N*-Bromsuccinimid und 0.2 g Azobis(isobutyronitril) versetzt. Die Lösung wird langsam erhitzt und 2 h unter Rückfluß gehalten. Dann wird abfiltriert, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand aus EtOH umkristallisiert; Ausb. 42.1 g (75%) 1,2-Bis[3,5-di(*tert*-butyl)phenyl]-1,2-dibromethan; farbloser Feststoff vom Schmp. 232°C. — IR (KBr): 1600, 1360 und 660 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CCl₄; 60 MHz): δ = 1.3 [s; 36H, C(CH₃)₃], 5.25 (s; 2H, CH), 7.15 (m; 6H, Aromaten-H). — MS (EI): *m/z* = 566, 564, 562 (M⁺) im Verhältnis 1:2:1 entsprechend der ⁸¹Br/⁷⁹Br-Verteilung.

C₃₀H₄₄Br₂ (564.5) Ber. C 63.83 H 7.86 Gef. C 64.07 H 7.34

3) 2 g (3.5 mmol) des Dibromethans und 3.2 g Kaliumacetat in 50 ml Eisessig werden 3 h unter Rückfluß erhitzt. Dann wird in H₂O gegossen, mit Et₂O ausgeschüttelt, die etherische Phase mit Na₂CO₃-haltigem Wasser behandelt und danach mit MgSO₄ getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird aus EtOH umkristallisiert; Ausb. 1.2 g (67%) 1,2-Bis[3,5-di(*tert*-butyl)phenyl]-1,2-ethandiyl-bisacetat; farbloser Feststoff vom Schmp. 129–131°C. — IR (KBr): 1750 (C=O), 1600 und 1140 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CCl₄; 60 MHz): δ = 1.1[s; 36H, C(CH₃)₃], 1.95 (s; 6H, CH₃CO₂), 5.75 (s; 2H, CH—CH), 6.7 (d, *J* = 1.4 Hz; 4H, *o*-Aromaten-H), 7.0 (t, *J* = 1.4 Hz; 2H, *p*-Aromaten-H). — MS (EI): *m/z* = 522 (M⁺).

C₃₄H₅₀O₄ (522.8) Ber. C 78.12 H 9.64 Gef. C 77.92 H 9.61

4) 5.3 g (10.1 mmol) Diacetat und 1.7 g KOH in 50 ml EtOH werden 1.5 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird in Et₂O aufgenommen, von unlöslichen Bestandteilen abfiltriert und so weit eingeeengt, bis das Produkt auskristallisiert; Ausb. 2.2 g (50%) 1,2-Bis[3,5-di(*tert*-butyl)phenyl]-1,2-ethandiol; farbloser Feststoff vom Schmp. 145°C

(EtOH/Et₂O). – IR (KBr): 3500–3200 (breit, νOH), 1600 und 1370 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄; 60 MHz): δ = 1.2 [s; 36H, C(CH₃)₃], 2.45 (s; 2H, austauschbar mit D₂O, OH), 4.45 (s; 2H, CH–CH), 6.7 (d, *J* = 1.4 Hz; 4H, *o*-Aromaten-HJ), 7.0 (t, *J* = 1.4 Hz; 2H, *p*-Aromaten-H). – MS (FD): *m/z* = 438 (M⁺, 100%).

C₃₀H₄₆O₂ (438.7) Ber. C 82.14 H 10.57 Gef. C 82.28 H 10.35

5) 4.4 g (10 mmol) des Dihydrobenzoins werden mit 2 g HCO₂H versetzt und 4.5 h auf 100°C erhitzt. Dann wird in Et₂O aufgenommen, mit Na₂CO₃-Lösung gewaschen und mit MgSO₄ getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird aus Et₂O umkristallisiert. Die Reinigung von **2i** kann auch durch Säulen-Chromatographie erfolgen: Kieselgel, Aktivitätsstufe 2.5, Laufmittel *n*-Hexan/Toluol, 1:1; Ausb. 1.2 g (28%) **2i**; farbloser Feststoff vom Schmp. 98–100°C. – IR (KBr): 2730 (νCH von CH=O), 1730 cm⁻¹ (νC=O). – ¹H-NMR (CCl₄; 60 MHz): δ = 1.3 [s; 36H, C(CH₃)₃], 4.65 (d, *J* = 3 Hz; 1H, CH–CHO), 6.9 (d, *J* = 1.4 Hz; 4H, *o*-Aromaten-H), 7.2 (t, *J* = 1.4 Hz; 2H, *p*-Aromaten-H), 9.7 (d, *J* = 3 Hz; 1H, CH–CHO). – MS (EI): *m/z* = 420 (M⁺).

C₃₀H₄₄O (420.7) Ber. C 85.65 H 10.54 Gef. C 85.34 H 10.65

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Nitrone 3: Zu einer Lösung des Hydroxylamins **1** wird bei Raumtemp. unter Rühren wasserfreies MgSO₄ oder Na₂SO₄ und anschließend eine Lösung der äquimolaren Menge des Aldehyds **2** gegeben. Im Fall leicht flüchtiger Aldehyde wird manchmal ein Überschub bis zur anderthalbfachen äquimolaren Menge benutzt. Danach wird noch weiter gerührt. Nach Abfiltrieren wird das Lösungsmittel (und gegebenenfalls überschüssiger Aldehyd) im Rotationsverdampfer abdestilliert.

N-(tert-Butyl)propylidenamin-N-oxid (3Ab): In CH₂Cl₂ mit MgSO₄, 15 h, Ausb. 76%, Öl vom Sdp. 82–83°C/13 Torr. – ¹H-NMR ([D₆]Benzol; 400 MHz): δ = 0.87 (t, *J* = 7.6 Hz; 3H, CH₂–CH₃), 1.21 [s, 9H, C(CH₃)₃], 2.47 (dq, *J* = 5.6, 7.6 Hz; 2H, CH–CH₂–CH₃), 6.25 (t, *J* = 5.6 Hz; 1H, CH–CH₂–CH₃).

3Ab wurde in etherischer Lösung bei 0°C mit Hydrochinon versetzt. Dabei kristallisierte ein (2:1)-Addukt aus³³; Schmp. 70–72°C.

C₂₀H₃₆O₄ (368.5) Ber. C 65.19 H 9.85 N 7.60 Gef. C 64.75 H 9.80 N 7.48

N-Isopropylpropylidenamin-N-oxid (3Bb): In CH₂Cl₂ mit MgSO₄, 15 h, Ausb. 98%, Öl, das sich beim Versuch der Destillation zersetzte. – IR (Film): 1595 cm⁻¹ (C=N→O). – ¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ = 1.08 (t, *J* = 7.7 Hz; 3H, CH₂–CH₃), 1.39 [d, *J* = 6.55 Hz; 6H, CH(CH₃)₂], 2.48 (dq, *J* ≈ 5.7 und 7.7 Hz, 2H, CH–CH₂–CH₃), 3.99 [hept, *J* ≈ 6.55 Hz; 1H, CH(CH₃)₂], 6.66 (t, *J* ≈ 5.7 Hz; 1H, CH–CH₂–CH₃). – ¹³C-NMR ([D₈]THF; 100.6 MHz): δ = 10.1 (q, ¹*J* ≈ 128 Hz; CH₂–CH₃), 20.5 (t, ¹*J* ≈ 129 Hz; CH₂–CH₃), 21.0 [q, ¹*J* ≈ 126 Hz; CH(CH₃)₂], 66.0 [d, ¹*J* ≈ 140 Hz; CH(CH₃)₂], 135.4 (d, ¹*J* ≈ 178 Hz, CH–CH₂–CH₃). – MS (EI): *m/z* = 115.0 (M⁺, 24%), 43.0 (C₃H₇⁺, 100%).

C₆H₁₃NO Ber. 115.0997 Gef. 115.0998 (MS)

N-Methylpropylidenamin-N-oxid (3Cb): In CH₃OH ohne wasserbindendes Mittel, 20 min bei 0°C, Ausb. 82%, farblose Flüssigkeit vom Sdp. 27–28°C/0.05 Torr. – IR (Film): 1605 cm⁻¹ (C=N→O). – ¹H-NMR (CCl₄; 60 MHz): δ = 1.1 (t, *J* = 7.7 Hz; 3H, CH₂–CH₃), 2.4 (m; 2H, CH–CH₂–CH₃), 3.6 (verbreitert, s; 3H, CH₃N), 6.8 (t, *J* = 5.8 Hz; 1H, CH–CH₂–CH₃). – MS (EI): *m/z* = 87.0 (M⁺, 15%), 42.0 (100%).

C₄H₉NO (87.1) Ber. C 55.15 H 10.41 N 16.08 Gef. C 55.20 H 10.66 N 16.07

N-(2,6-Dimethylphenyl)propylidenamin-N-oxid (3Kb): In Et₂O mit Na₂SO₄, 90 min, Ausb. 97%, farbloses Öl, das bei ca. –10°C kristallisiert, Schmp. 44–47°C. – IR (Film):

1585 cm^{-1} ($\text{C}=\text{N}\rightarrow\text{O}$), $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; 100 MHz): $\delta = 1.24$ (t, $J = 7.6$ Hz; 3H, CH_2-CH_3), 2.33 [s; 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$], 2.76 (dq, $J = 6.05$ und 7.6 Hz; 2H, $\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 6.78 (t, $J = 6.05$ Hz; 1H, $\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 6.9–7.2 (m; 3H, Aromaten-H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 ; 25 MHz): $\delta = 9.8$ (q, $^1J = 127$ Hz, $^2J = 5$ Hz, $^3J = 3$ Hz; $\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 16.6 [q, $^1J = 128$ Hz; $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$], 20.0 (t, $^1J = 130$ Hz, $^2J = 4$ und 5 Hz; $\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 128.4, 128.7, 131.2 und 146.7 (Aromaten-C), 144.75 (d, $^1J = 178$ Hz; $\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$). $-\text{MS}$ (EI): $m/z = 177.0$ (M^+ , 23%), 132.0 (100%).

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NO}$ (177.3) Ber. C 74.54 H 8.53 N 7.90 Gef. C 73.86 H 8.58 N 7.86

N-(2,4,6-Trimethylphenyl)propylidenamin-*N*-oxid (**3Lb**): In Et_2O mit Na_2SO_4 , 4.5 h, Ausb. 98%, stark luftempfindliches Öl, das sich nicht unzersetzt destillieren läßt. $-\text{IR}$ (Film): 1585 cm^{-1} (Schulter, $\text{C}=\text{N}\rightarrow\text{O}$). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; 100 MHz): 1.22 (t, $J = 7.6$ Hz; 3H, CH_2-CH_3), 2.28 [s; 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$], 2.74 (dq, $J = 6.1$ und 7.6 Hz; 2H, $\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 6.76 (t, $J = 6.0$ Hz; 1H, $\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 6.88 (s; 2H, Aromaten-H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 ; 25 MHz): $\delta = 9.75$ (q, $^1J = 128$ Hz, $^2J = 5$ Hz, $^3J = 3$ Hz; $\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 16.5 [q, $^1J = 128$ Hz; $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$], 20.0 (t, $^1J = 130$ Hz, $^2J = 4$ und 5.5 Hz; $\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 20.9 [q, $^1J = 127$ Hz, $^3J \approx 4.5$ Hz; $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_2$], 128.9, 130.9, 138.3 und 144.6 (Aromaten-C), 144.75 (d, $^1J = 179$ Hz; $\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$). $-\text{MS}$ (EI): $m/z = 191.0$ (M^+ , 19%), 146.0 (100%).

$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NO}$ Ber. 191.1310 Gef. 191.1309 (MS)

N-(*tert*-Butyl)-2-phenylethylidenamin-*N*-oxid (**3Ad**): In CH_2Cl_2 mit MgSO_4 , 30 min, Ausb. 38%, nicht unzersetzt destillierbares Öl. $-\text{IR}$ (Film): 1580 cm^{-1} ($\text{C}=\text{N}\rightarrow\text{O}$). $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , 60 MHz)³⁴: $\delta = 1.4$ [s; 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 3.7 (d, $J = 6$ Hz; 2H, $\text{CH}-\text{CH}_2$), 6.9 (t, $J = 6$ Hz; 1H, $\text{CH}-\text{CH}_2$), 7.2 (s; 5H, Aromaten-H).

3Ad wurde in wenig Et_2O bei 0°C mit Hydrochinon zu einem farblosen (2:1)-Addukt vom Schmp. 94–95°C umgesetzt³³.

$\text{C}_{30}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_4$ (492.7) Ber. C 73.14 H 8.18 N 5.69 Gef. C 73.39 H 8.13 N 5.37

N-Benzyl-2-phenylethylidenamin-*N*-oxid (**3Dd**): In Et_2O ohne wasserbindendes Mittel, 10 min, Abkühlen der Reaktionsmischung mit flüssigem N_2 und anschließende Erwärmung auf Raumtemp. führt zur Ausfällung von **3Dd**, Ausb. 29%, farbloser Feststoff vom Schmp. 85–87°C (aus Et_2O). $-\text{IR}$ (KBr): 1600 cm^{-1} ($\text{C}=\text{N}\rightarrow\text{O}$). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; 60 MHz): $\delta = 3.85$ (d, $J = 6$ Hz; 2H, $\text{CH}-\text{CH}_2$), 4.9 (s; 2H, CH_2-Ph), 6.8 (t, $J = 6$ Hz; 1H, $\text{CH}-\text{CH}_2$), 7.25 (s; 5H, Aromaten-H), 7.4 (s; 5H, Aromaten-H). $-\text{MS}$ (EI): $m/z = 225$ (M^+).

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}$ (225.3) Ber. C 79.97 H 6.71 N 6.22 Gef. C 80.40 H 6.80 N 6.64

N-(*tert*-Butyl)-2-[3,5-di(*tert*-butyl)phenyl]ethylidenamin-*N*-oxid³⁵ (**3Ae**): In CH_2Cl_2 mit MgSO_4 , 15 h, Ausb. 31%, Öl. $-\text{IR}$ (Film): 1580 cm^{-1} ($\text{C}=\text{N}\rightarrow\text{O}$). $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 ; 60 MHz): $\delta = 1.3$ [s; 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.45 [s; 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 3.7 (d, $J = 6$ Hz; 2H, $\text{CH}-\text{CH}_2$), 6.9 (t, $J = 6$ Hz; 1H, $\text{CH}-\text{CH}_2$), 7.0 (d, $J = 1.4$ Hz; 2H, *o*-Aromaten-H), 7.2 (t, $J = 1.4$ Hz; 1H, *p*-Aromaten-H).

2-Methyl-*N*-phenylpropylidenamin-*N*-oxid (**3Ff**) im Gemisch mit *cis*-3,6-Diisopropyl-2,5-diphenyl-1,4,2,5-dioxadiazin (**6**): In Et_2O mit Na_2SO_4 , 65 h, Ausb. 98%, Öl, das sich nicht unzersetzt destillieren läßt. $-\text{IR}$ (Film): 1590 cm^{-1} ($\text{C}=\text{N}\rightarrow\text{O}$). $-\text{MS}$ (FD): $m/z = 326$ (M^+ von **6**, 100%). $-\text{3Ff}$: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; 400 MHz): $\delta = 1.22$ [d, $J = 6.9$ Hz; 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 3.38 [m; 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 6.9–7.7 (m; 5H, Aromaten-H), 7.05 [d, $J = 7.3$ Hz; 1H, $\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$]. $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 ; 25 MHz)³⁶: $\delta = 18.85$ [q, $^1J = 129$ Hz; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 26.7 [d, $^1J = 132$ Hz; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 121.6, 128.6, 129.8 und 147.4 (Aromaten-C), 146.0 [d, $^1J = 175$ Hz; $\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$]. $-\text{6}$: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; 400 MHz): $\delta = 1.05$ (d,

$J = 7.0$ Hz; 3H, CH₃), 1.065 (d, $J = 7.0$ Hz; 3H, CH₃), 1.070 (d, $J = 6.7$ Hz; 3H, CH₃), 1.074 (d, $J = 6.8$ Hz; 3H, CH₃), 1.97 [m; 2H, 3-,6-CH(CH₃)₂], 4.70 (d, $J = 5.3$ Hz; 1H, 3-H oder 6-H), 4.81 (d, $J = 7.5$ Hz; 1H, 6-H oder 3-H), 6.9–7.7 (m; 10H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃; 25 MHz)³⁶: $\delta = 17.1$ (q, $^1J \approx 125$ Hz; CH₃), 17.2 (q, $^1H \approx 125$ Hz; CH₃), 17.7 (q, $^1J \approx 125$ Hz; CH₃), 18.5 (q, $^1J \approx 125$ Hz; CH₃), 30.6 [d, $^1J = 125$ Hz; CH(CH₃)₂], 33.45 [d, $^1J = 125$ Hz; CH(CH₃)₂], 100.8 (d, $^1J = 156$ Hz; C-3 oder C-6), 105.5 (d, $^1J = 168$ Hz; C-6 oder C-3), 114.3 (d; 2 Aromaten-C), 122.4 (d; 2 Aromaten-C), 129.0 (d; 1 Aromaten-C), 129.1 (d; 1 Aromaten-C), 150.5 (s; 2 Aromaten-C-1).

N,2-Diphenylpropyridenamin-*N*-oxid (3Fg): In Et₂O/MeOH mit Na₂SO₄, 5 h, 54% Ausb., farbloser Feststoff vom Schmp. 102–105°C (Ether/Petrolether). – IR (KBr): 3080 (CH aromat.), 2990, 2940 (CH aliph.), 1555 cm⁻¹ (C=N→O). – ¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): $\delta = 1.60$ (d, $J = 7$ Hz; 3H, CH₃), 4.62 (dq, $J = 7$ Hz; 1H, CH–CHPh–CH₃), 7.33 (d, $J = 7$ Hz; 1H, CH–CHPh–CH₃), 7.24–7.68 (m, 10H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃; 25 MHz): $\delta = 17.6$ (q, $^1J = 129$ Hz; CH₃), 37.2 (d, $^1J = 131$ Hz; CHPh–CH₃), 121.5, 126.9, 127.2, 128.7, 128.9, 129.8, 141.8 und 147.4 (Aromaten-C), 142.1 (d, $^1J = 179$ Hz; CH–CHPh–CH₃). – MS (EI): $m/z = 225.0$ (M⁺, 50%), 77.0 (C₆H₅, 100%).

C₁₅H₁₅NO (225.3) Ber. C 79.97 H 6.71 N 6.22 Gef. C 79.62 H 6.69 N 6.29

N-(*tert*-Butyl)-2,2-diphenylethylidenamin-*N*-oxid (3Ah): In CHCl₃ mit MgSO₄, 24 h, Ausb. 50%, farblose Kristalle, Schmp. 86–88°C (Ether/Petrolether). – IR (KBr): 1655, 1600, 1550 und 1150 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃; 60 MHz): $\delta = 1.55$ [s; 9H, C(CH₃)₃], 5.65 [d, $J = 7$ Hz; 1H, CH–CH(Ph)₂], 7.0–7.4 [m; 11H, CH–CH(Ph)₂ + 10 Aromaten-H]. – MS (FD): $m/z = 267$ (M⁺, 100%).

C₁₈H₂₁NO (267.4) Ber. C 80.86 H 7.92 N 5.24 Gef. C 80.53 H 7.93 N 4.99

N-(*tert*-Butyl)-*N*-(2,2-diphenylvinyl)hydroxylamin (4Ah): Die tautomere Form des Nitrons 3Ah läßt sich isolieren, wenn man die Reaktion statt in CHCl₃ in Et₂O ohne wasserentziehendes Mittel ausführt. Etwa 10 min nach Reaktionsbeginn wird die Lösung mit flüssigem N₂ kurz gekühlt. Beim anschließenden Erwärmen fällt das Hydroxylamin rein aus. – ¹H-NMR (CDCl₃; 60 MHz): $\delta = 1.05$ [s; 9H, C(CH₃)₃], 5.7 (s; 1H, mit D₂O austauschbar, N–OH), 7.1–7.4 (m; 11H, 1-Vinyl- und 10 Aromaten-H). – Die Umwandlung des Hydroxylamins in das Nitron 3Ah in CDCl₃ wurde ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgt: Nach 1 h hatten sich etwa 30% und nach 24 h 100% 3Ah gebildet.

N-Methyl-2,2-diphenylethylidenamin-*N*-oxid (3Ch): In MeOH ohne wasserbindendes Mittel, 2.5 h, Ausb. 38%, farbloser Feststoff vom Schmp. 103–104°C, enthält 0.5 mol H₂O. – IR (KBr): 3500–3300 (breit), 1600, 1405 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄; 60 MHz): $\delta = 3.7$ (s; 3H, CH₃), 5.85 [d, $J = 8$ Hz; 1H, CH(Ph)₂], 7.35–7.6 [m; 11H, CH(Ph)₂ + 10 Aromaten-H]. – MS (FD): $m/z = 225$ (M⁺, 100%).

C₁₅H₁₅NO · 0.5 H₂O (234.3) Ber. C 76.89 H 6.88 N 5.98
Gef. C 76.71 H 6.81 N 6.19

N,2,2-Triphenylethylidenamin-*N*-oxid (3Fh): In Et₂O/EtOH (3:2), ohne wasserbindendes Mittel, 24 h, Ausb. 29%, farblose Kristalle vom Schmp. 117–119°C. – IR (KBr): 3110–3000 (CH aromat.), 1600 (C=C aromat.), 1550 cm⁻¹ (C=N→O). – ¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): $\delta = 5.89$ (d, $J = 7.6$ Hz; 1H, CHPh₂), 7.72 (d, $J = 7.6$ Hz; 1H, CH–CHPh₂), 7.24–7.74 (m; 15H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃; 25 MHz): $\delta = 48.1$ (d, $^1J = 131$ Hz, CHPh₂), 121.6, 127.1, 128.3, 128.8, 129.0, 130.0, 140.2 und 147.5 (Aromaten-C), 139.5 (d, $^1J = 181$ Hz; CH–CHPh₂). – MS (EI): $m/z = 287.0$ (M⁺, 4%), 180.0 (C₁₄H₁₂⁺, 100%).

C₂₀H₁₇NO (287.4) Ber. C 83.60 H 5.96 N 4.87 Gef. C 83.70 H 6.00 N 4.93

N-(*tert*-Butyl)-2,2-bis[3,5-di(*tert*-butyl)phenyl]ethylidenamin-*N*-oxid (3Ai): In CHCl₃ mit MgSO₄, 24 h, Ausb. 53%, farbloser Feststoff vom Schmp. 158–159°C (EtOH). — IR (KBr): 1600, 1580, 1370 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CCl₄; 60 MHz): δ = 1.3 [s; 36H, C(CH₃)₃], 1.55 [s; 9H, C(CH₃)₃], 5.7 [d, *J* = 7 Hz; 1H, CH—CH(Ph)₂], 7.05 (d, *J* = 1.4 Hz; 4H, *o*-Aromaten-H), 7.25 [d, *J* = 7 Hz; 1H, CH—CH(Ph)₂], 7.35 (t, *J* = 1.4 Hz; 2H, *p*-Aromaten-H). — MS (FD): *m/z* = 491 (M⁺, 100%).

C₃₄H₅₃NO (491.8) Ber. C 83.04 H 10.86 N 2.85 Gef. C 83.09 H 10.77 N 3.02

Als Zwischenstufen bei der Bildung von **5** wurden die folgenden Nitrone NMR-spektroskopisch (s. Tab. 1) nachgewiesen: *N*-(1-Cyan-1-methylethyl)ethylidenamin-*N*-oxid (3Ea), *N*-(2-Methylphenyl)propylidenamin-*N*-oxid (3Eb) und *N*-(2,4-Dimethylphenyl)propylidenamin-*N*-oxid (3Ib).

NMR-Daten bereits beschriebener Nitrone. — *N*-(*tert*-Butyl)ethylidenamin-*N*-oxid¹⁵⁾ (3Aa): ¹H-NMR ([D₆]Benzol; 400 MHz): δ = 1.18 [s; 9H, C(CH₃)₃], 1.81 (d, *J* = 5.7 Hz; 3H, CH—CH₃), 6.18 (q, *J* = 5.7 Hz; 1H, CH—CH₃). — ¹³C-NMR (CDCl₃; 25 MHz): δ = 11.3 (q), 26.1 (q), 66.9 (s), 128.5 (d).

N-(*tert*-Butyl)butylidenamin-*N*-oxid¹⁵⁾ (3Ac): ¹H-NMR ([D₆]Benzol; 400 MHz): δ = 0.81 (t, *J* = 7.4 Hz; 3H, CH₂—CH₃), 1.23 [s, 9H, C(CH₃)₃], 1.36 (sext, *J* = 7.5 Hz; 2H, CH₂—CH₂—CH₃), 2.48 (dt, *J* = 5.7; 7.55 Hz, 2H, CH—CH₂—CH₂—CH₃), 6.34 (t, *J* = 5.7 Hz; CH—CH₂—CH₂—CH₃). — ¹³C-NMR (CDCl₃; 25 MHz): δ = 14.1 (q), 19.1 (t), 28.0 (q), 29.0 (t), 68.8 (s), 134.4 (d).

N-(*tert*-Butyl)-2-methylpropylidenamin-*N*-oxid¹⁶⁾ (3Af): ¹³C-NMR (CDCl₃; 25 MHz): δ = 19.0 [q, ¹*J* = 127 Hz; CH(CH₃)₂], 26.0 [d, ¹*J* = 132 Hz; CH(CH₃)₂], 28.0 [q, ¹*J* = 128 Hz, ³*J* = 4 Hz; C(CH₃)₃], 68.9 [s; C(CH₃)₃], 140.1 [d, ¹*J* = 175 Hz; CH—CH(CH₃)₂].

N-(*tert*-Butyl)-2-phenylpropylidenamin-*N*-oxid¹⁶⁾ (3Ag): ¹³C-NMR (CDCl₃; 25 MHz): δ = 17.6 (q, ¹*J* = 129 Hz; Ph—CH—CH₃), 27.9 [q, ¹*J* = 128 Hz; C(CH₃)₃], 36.7 (d, ¹*J* = 132 Hz; Ph—CH—CH₃), 69.2 [s; C(CH₃)₃], 126.6, 127.1, 128.6 und 142.6 (Aromaten-C), 137.7 (d, ¹*J* = 177 Hz; =CH—N→O).

N-(*tert*-Butyl)-3-[(*tert*-butyl)(hydroxy)amino]propylidenamin-*N*-oxid (**9**): Zu 2.6 g (29 mmol) *N*-(*tert*-Butyl)hydroxylamin (**1A**) in 15 ml Et₂O gibt man unter Rühren bei Raumtemp. innerhalb von 10 min 0.33 g (5.9 mmol) Acrolein (**8**) in 4 ml Et₂O. Nach 30 min werden 1–2 g wasserfreies K₂CO₃ hinzugefügt, und es wird weitergerührt. Nach 15 min filtriert man, destilliert das Lösungsmittel ab und entfernt anschließend überschüssiges **1A** im Ölpumpenvakuum. Auf Zugabe von Petrolether fällt ein farbloser Feststoff aus, der bei ca. –30°C aus Et₂O umkristallisiert wird; Ausb. 0.27 g (21%), Schmp. 100–101°C (Et₂O). — IR (KBr): 3240 (OH), 3000–2800 (CH), 1600 cm⁻¹ (C=N→O). — ¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ = 1.06 [s, 9H, CH₂—N(OH)—C(CH₃)₃], 1.51 [s; 9H, CH=N(O)—C(CH₃)₃], 2.80/2.84 (m; 4H, CH—CH₂—CH₂ und CH—CH₂—CH₂), 6.9 (s; 1H, OH), 6.93 (t, *J* = 6.2 Hz; CH—CH₂—CH₂). — ¹³C-NMR (CDCl₃; 25 MHz): δ = 25.3 [q, ¹*J* = 126 Hz, ³*J* = 4 Hz; CH₂—N(OH)—C(CH₃)₃], 25.7 (t; CH—CH₂—CH₂), 28.0 [q, ¹*J* ≈ 126 Hz; CH=N(O)—C(CH₃)₃], 48.2 (t, ¹*J* = 134 Hz; CH—CH₂—CH₂), 57.8 (s, CH₂—N(OH)—C(CH₃)₃), 68.95 [s; CH=N(O)—C(CH₃)₃], 135.5 (d, ¹*J* = 177 Hz; CH—CH₂—CH₂). — MS (EI): *m/z* = 216 (M⁺, 8%), 57 [C(CH₃)₃]⁺, 100%].

C₁₁H₂₄N₂O₂ (216.3) Ber. C 61.08 H 11.18 N 12.95 Gef. C 61.06 H 11.03 N 12.89

Bei einem (1:1)-Molverhältnis von **1A** und **8** entsteht nur 2-(*tert*-Butyl)-5-hydroxyisoxazolidin¹⁵⁾ (**10**). — ¹³C-NMR (CDCl₃; 25 MHz): δ = 25.4 [q, ¹*J* = 126 Hz, ³*J* = 4 Hz;

$C(CH_3)_3$], 37.7 (t, $^1J \approx 132$ Hz; C-4), 45.5 (t, $^1J \approx 140$ Hz; C-3), 57.5 [s; $C(CH_3)_3$], 95.5 (d, $^1J = 169$ Hz; C-5).

Bildung der Isoxazolidine 5. — a) *Durch Umwandlung der Nitrone 3:* Die flüssigen Nitrone **3Aa, Ab, Bb, Cb** und **Ac** wandeln sich beim Aufbewahren bei Temp. zwischen 0 und $+10^\circ C$ im Laufe mehrerer Tage bis Wochen in die entsprechenden kristallinen Isoxazolidine **5** um. Die Umwandlung verläuft um so schneller, je reiner die Nitrone sind.

2-(tert-Butyl)-5-[(tert-butyl)(hydroxy)amino]-3-methylisoxazolidin (5Aa): Schmp. $72-73^\circ C$ (Et₂O). — IR (KBr): 3300–3100 (νOH), 1480–1440 cm^{-1} . — MS (FD): $m/z = 230$ (M^+ , 100%).

$C_{12}H_{26}N_2O_2$ (230.4) Ber. C 62.57 H 11.38 N 12.16 Gef. C 62.45 H 11.27 N 12.04

In Lösung tritt Zerfall in das Nitron **3Aa** über die Zwischenstufe **7Aa** ein, so daß in den NMR-Spektren nur die charakteristischen Signale der beiden diastereomeren Formen von **5Aa** eindeutig zu erkennen sind. — 1H -NMR (C₆D₆; 400 MHz), Isomeres I: $\delta = 2.25$ (ddd, $J = 8.0, 9.3, 12.9$ Hz; 1H, 4-H), 2.42 (ddd, $J = 4.2, 7.7, 12.9$ Hz; 1H, 4-H), 2.81 (m; 1H, 3-H), 4.99 (dd, $J = 4.2, 8.0$ Hz; 1H, 5-H). — Isomeres II: $\delta = 5.10$ (t, $J = 6.7$ Hz; 1H, 5-H). — ^{13}C -NMR (CDCl₃; 25 MHz), Isomeres I: $\delta = 40.2$ (t; C-4), 51.9 (d; C-3), 87.6 (d; C-5). — Isomeres II: $\delta = 39.3$ (t; C-4), 50.8 (d; C-3), 86.2 (d; C-5).

2-(tert-Butyl)-5-[(tert-butyl)(hydroxy)amino]-3-ethyl-4-methylisoxazolidin (5Ab): Schmp. $84-85^\circ C$ (Et₂O). — IR (KBr): 3300–3200 (νOH), 1570 cm^{-1} . — 1H -NMR ([D₆]Benzol; 400 MHz): $\delta = 0.88$ (d, $J = 6.8$ Hz; 3H, 4-CH₃), 0.96 (t, $J = 7.4$ Hz; 3H, 3-CH₂-CH₃), 1.14 [s, 9H, $C(CH_3)_3$], 1.21 [s, 9H, $C(CH_3)_3$], 1.31 (m; 2H, CH₂), 2.66 (ddq, $J = 9.2, 8.35, 6.8$ Hz; 1H, 4-H), 2.75 (dt, $J = 8.35, 5.1$ Hz; 3-H), 4.04 (s; 1H, OH), 4.55 (d, $J = 9.2$ Hz; 1H, 5-H). — ^{13}C -NMR ([D₈]THF; $-30^\circ C$; 100.6 MHz): $\delta = 11.7$ (q, $^1J = 125$ Hz; C-CH₃), 12.1 (q, $^1J = 125$ Hz; C-CH₃), 24.7 (t; CH₂), 26.9 [q, $^1J = 125$ Hz; $C(CH_3)_3$], 27.7 [q, $^1J = 125$ Hz; $C(CH_3)_3$], 39.9 (d, $^1J = 133$ Hz; C-4), 59.2 [s; $C(CH_3)_3$], 59.4 [s; $C(CH_3)_3$], 61.6 (d, $^1J \approx 134$ Hz; C-3), 95.3 (d, $^1J = 150$ Hz; C-5). — MS (FD): $m/z = 258$ (M^+ , 100%).

$C_{14}H_{30}N_2O_2$ (258.4) Ber. C 65.07 H 11.70 N 10.84 Gef. C 64.81 H 11.66 N 10.82

3-Ethyl-5-[(hydroxy)(isopropyl)amino]-2-isopropyl-4-methylisoxazolidin (5Bb): Schmp. $95-97^\circ C$. — IR (KBr): 3180 (OH), 2970–2860 cm^{-1} (CH aliph.). — 1H -NMR ([D₈]THF; 400 MHz): $\delta = 0.93$ (t, $J = 7.2$ Hz; 3H, 3-CH₂-CH₃), 0.94 (d, $J = 6.0$ Hz; 3H, 4-CH₃), 0.98 (d, $J = 7.1$ Hz; 3H, CH(CH₃)₂), 1.02 [d, $J = 6.3$ Hz; 3H, CH(CH₃)₂], 1.07 [d, $J = 6.0$ Hz; 3H, CH(CH₃)₂], 1.11 [d, $J = 6.4$ Hz; 3H, CH(CH₃)₂], 1.3 (m; 2H, CH₂), 2.8 (m; 1H, 4-H), 3.01 (ddd, $J = 5.1, 6.5, 9.2$ Hz; 1H, 3-H), 3.12/3.13 [d, hept, $J \approx 6$ Hz; 2H, N-CH(CH₃)₂], 4.30 (d, $J = 6.7$ Hz; 1H, 5-H), 6.98 (s; 1H, OH). — ^{13}C -NMR ([D₈]THF; 100.6 MHz): $\delta = 11.8$ (q, $^1J = 125$ Hz, 2J und/oder 3J m; C-CH₃), 12.6 (q, $^1J \approx 126$ Hz; 2J und/oder 3J m; C-CH₃), 18.95, 20.6, 20.9, 22.0 [je 1 q, $^1J = 128 \pm 3$ Hz; CH(CH₃)₂, 4 C], 22.0 (t, $^1J = 125$ Hz; CH₂), 40.6 (d, $^1J = 132$ Hz; C-4), 54.8 [d, $^1J = 134$ Hz, $^2J = 4$ Hz; CH(CH₃)₂], 55.1 [d, $^1J = 135$ Hz; CH(CH₃)₂], 66.25 (d, $^1J \approx 137$ Hz; C-3), 100.0 (d, $^1J = 159$ Hz; C-5). — MS (EI): $m/z = 230.0$ (M^+ , 22%), 116.0 ($M^+/2 + 1$, 100%).

$C_{12}H_{26}N_2O_2$ (230.3) Ber. C 62.57 H 11.38 N 12.16 Gef. C 62.50 H 11.22 N 12.07

3-Ethyl-5-[(hydroxy)(methyl)amino]-2,4-dimethylisoxazolidin (5Cb): Schmp. $74-75.5^\circ C$ (Petrolether). — IR (KBr): 3130 (OH), 2990, 2870 cm^{-1} (CH aliph.). — 1H -NMR (CDCl₃; 400 MHz): $\delta = 0.96$ (t, $J = 7.4$ Hz; 3H, 3-CH₂-CH₃), 1.09 (d, $J = 7.2$ Hz; 3H, 4-CH₃), 1.41 (m; 2H, CH₂), 2.6 (m; 2H, 3-H und 4-H), 2.69 (s; 3H, NCH₃), 2.73 (s; 3H, NCH₃), 4.18 (verbreitert, s; 1H, 5-H), 5.08 (s; 1H, OH). — ^{13}C -NMR (CDCl₃; 25 MHz): $\delta = 11.2$ (q, $^1J \approx 127$ Hz; C-CH₃), 12.8 (q, $^1J \approx 125$ Hz; C-CH₃), 20.2 (t, $^1J = 127$ Hz; CH₂), 41.5 (d, $^1J =$

134 Hz; C-4), 43.7 (q, $^1J = 136$ Hz; NCH₃), 44.9 (q, $^1J = 135$ Hz; NCH₃), 71.4 (d, $^1J = 131$ Hz; C-3), 101.9 (d, $^1J = 158$ Hz; C-5). – MS (EI): $m/z = 174.0$ (M⁺, 3%), 88.0 (M⁺/2 + 1, 100%).

C₈H₁₀N₂O₂ (174.2) Ber. C 55.15 H 10.41 N 16.08 Gef. C 55.35 H 10.34 N 16.08

2-(*tert*-Butyl)-5-[(*tert*-butyl)(hydroxy)amino]-4-ethyl-3-propylisoxazolidin (**5Ac**): Schmp. 76°C (Subl.). – IR (KBr): 3280 (OH), 2970 cm⁻¹ (CH aliph.). – ¹H-NMR ([D₆]Benzol; 400 MHz): $\delta = 0.93$ (t, $J = 7.4$ Hz; 6H, CH–CH₂–CH₃ und CH–CH₂–CH₂–CH₃), 1.0–1.5 (m; 6H, CH–CH₂–CH₃ und CH–CH₂–CH₂–CH₃), 1.17 [s; 9H, C(CH₃)₃], 1.21 [s; 9H, C(CH₃)₃], 2.57 (m; 1H, 4-H), 3.02 (m; 1H, 3-H), 4.0 (s; 1H, OH), 4.65 (d, $J = 9.4$ Hz; 1H, 5-H). – ¹³C-NMR ([D₈]THF; 25 MHz): Während der Aufnahme des Spektrums trat Rückbildung von **3Ac** ein; der Verbindung **5Ac** sind zweifelsfrei zuzuordnen: $\delta = 47.4$ (d, $^1J = 124$ Hz; C-4), 59.1 (d, $^1J = 134$ Hz; C-3), 59.3 und 59.6 [s; C(CH₃)₃], 94.5 (d, $^1J = 155$ Hz; C-5). – MS (FD): $m/z = 286.0$ (M⁺, 100%).

C₁₆H₃₄N₂O₂ (286.5) Ber. C 67.09 H 11.96 N 9.78 Gef. C 67.04 H 11.99 N 9.65

2,3-Dibenzyl-5-[(benzyl)(hydroxy)amino]-4-phenylisoxazolidin (**5Dd**) bildet sich aus **3Dd** nach mehrstündigem Stehenlassen in CHCl₃; Schmp. 133–135°C (Et₂O). – IR (KBr): 3200–2800 (νOH), 1600 cm⁻¹. – ¹H-NMR ([D₆]DMSO; 60 MHz): $\delta = 2.4$ (m; 2H, 3-H und 4-H), 3.6–4.0 (m; 6H, CH₂–Ph), 4.55 (d, $J = 1$ Hz; 1H, 5-H), 7.0–7.4 (s; 20H, Aromaten-H), 8.0 (s; austauschbar mit D₂O, 1H, OH). – MS (FD): $m/z = 450$ (M⁺, 100%).

C₃₀H₃₀N₂O₂ (450.6) Ber. C 79.97 H 6.71 N 6.22 Gef. C 79.90 H 6.82 N 5.91

b) *Auf direktem Wege.* – 2-{5-[(1-Cyan-1-methylethyl)(hydroxy)amino]-3-methyl-2-isoxazolidinyl}-2-methylpropanitril (**5Ea**): Zu einer Lösung von 1.17 g (26 mmol) Acetaldehyd (**2a**) in 15 ml Et₂O (Zusatz von etwas Natriumacetat zur Stabilisierung) gibt man bei Raumtemp. unter Rühren nacheinander 10 g wasserfreies Na₂SO₄ und 2 g (20 mmol) **1E**³⁸⁾ in 100 ml Et₂O. Nach 90stdg. Rühren filtriert man und dampft i. Vak. ein. Das zurückbleibende Öl wird mit Petrolether/Ether aufgenommen und bei ca. –10°C aufbewahrt. Nach 10 d beginnt die Kristallisation von **5Ea** (Diastereomerengemisch); Ausb. 0.30 g (12%), farblose Kristalle vom Schmp. 103–106°C (Et₂O). – IR (KBr): 3380 (νOH), 3000–2860 (CH aliph.), 2245 cm⁻¹ (CN). – ¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz), Isomeres I: $\delta = 1.40$ (d, $J = 6.05$ Hz; 3H, 3-CH₃), 1.49, 1.57, 1.64, 1.72 [je 1 s; NC(CH₃)₂C], 2.44 (ddd, $J = 4.6, 7.9, 13.1$ Hz; 1H, 4-H), 2.84 (ddd, $J = 7.7, 9.0, 13.1$ Hz; 1H, 4-H), 3.44 (ddq, $J = 7.9, 9.07, 6.05$ Hz; 1H, 3-H), 5.34 (dd, $J = 4.6, 7.7$ Hz; 1H, 5-H), 5.80 (s; 1H, OH). – Isomeres II: $\delta = 1.29$ (d, $J = 6.1$ Hz; 3H, CH₃ an C-3), 1.49–1.88 [4 s; NC(CH₃)₂C], 2.13 (m; 1H, 4-H), 2.96 (ddd, $J = 5, 8, 13$ Hz; 1H, 4-H), 3.5 (m; 1H, 3-H), 5.21 (dd, $J = 5.0, 7.6$ Hz; 1H, 5-H), 5.51 (s; 1H, OH). – ¹³C-NMR (CDCl₃; 25 MHz), Isomeres I: $\delta = 20.6$ (q, $^1J = 128$ Hz, $^2J \approx 6$ Hz; 3-CH₃), 24.7 [q, $^1J = 130$ Hz, $^3J = 5$ Hz; NC(CH₃)₂C], 25.2 [q, $^1J = 131$ Hz, $^3J = 5$ Hz; NC(CH₃)₂C], 27.4 [q, $^1J = 131$ Hz, $^3J = 4$ Hz; NC(CH₃)₂C], 27.8 [q, $^1J = 131$ Hz, $^3J = 5$ Hz; NC(CH₃)₂C], 41.3 (t, $^1J \approx 133$ Hz; C-4), 57.9 [s, $^2J = 4$ Hz; NC(CH₃)₂C], 58.7 (d, $^1J \approx 134$ Hz; C-3), 60.7 [s; NC(CH₃)₂C], 87.6 (d, $^1J = 160$ Hz, $^2J \approx 0, ^3J = 5.5$ Hz; C-5), 121.0 (s; CN), 121.4 (s; CN). – Isomeres II: $\delta = 40.0$ (C-4), 55.1 [NC(CH₃)₂C], 57.3 (C-3), 58.0 [NC(CH₃)₂C], 88.3 (C-5), 121.6 (CN), 122.1 (CN); im Bereich der CH₃-Kohlenstoffe finden sich im Isomerengemisch zusätzliche Signale nur noch bei $\delta = 24.1, 26.1$ und 26.8. – MS (EI): $m/z = 252$ (M⁺, 7.5%), 41 (100%).

C₁₂H₂₀N₄O₂ (252.3) Ber. C 57.12 H 7.99 N 22.21 Gef. C 57.09 H 7.98 N 22.23

2-{5-[(1-Cyan-1-methylethyl)(hydroxy)amino]-3-ethyl-4-methyl-2-isoxazolidinyl}butanitril (**5Ub**): Eine Lösung von 2.0 g (20 mmol) **1E**³⁸⁾ in 40 ml Et₂O wird bei Raumtemp. unter Rühren mit 2.5 g wasserfreiem MgSO₄ und 3.55 g (61 mmol) **2b** versetzt. Nach 50 h entfernt man Lösungsmittel und überschüssiges **2b** i. Vak. und behandelt das Öl mit Petrol-

ether; Ausb. 2.7 g (96%), farblose Kristalle, Schmp. 122.5–125°C (Ether/Petrolether). – ¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ = 1.00 (t, *J* = 7.4 Hz; 3H, 3-CH₂-CH₃), 1.10 (t, *J* = 7.45 Hz; 3H, CH₃-CH₂-CH), 1.13 (d, *J* = 7.3 Hz; 3H, 4-CH₃), 1.38 (m; 2H, 3-Ethyl-CH₂), 1.61 [s; 3H, NC(CH₃)₂C], 1.62 [s; 3H, NC(CH₃)₂C], 1.99 (m; 2H, CH₂-CHCN), 2.97 (ddq, *J* = 2.7, ca. 7, ca. 7 Hz; 1H, 4-H), 3.12 (ddd, *J* = 4.7, 6.7, 9.8 Hz; 1H, 3-H), 3.72 (dd, *J* = 7, 8.4 Hz; 1H, CH-CN), 4.74 (d, *J* = 2.7 Hz; 1H, 5-H), 5.28 (s; 1H, OH). – ¹³C-NMR (CDCl₃; 100.6 MHz): δ = 10.7, 10.7, 13.0 (je 1 q; ¹*J* = 127 Hz; 3C, CH₃-CH₂-CH, 3-Ethyl-CH₃ und 4-CH₃), 19.7 (t, ¹*J* = 126.5 Hz; 3-Ethyl-CH₂), 25.5 [q, ¹*J* = 131 Hz, ³*J* = 4 Hz; NC(CH₃)₂C], 25.5 (t, ¹*J* ≈ 129 Hz; CH₂-CHCN), 26.3 [q, ¹*J* = 131 Hz; NC(CH₃)₂C], 40.8 (d, ¹*J* = 138 Hz; C-4), 57.8 [s, ²*J* = 4 Hz, NC(CH₃)₂C], 58.15 (d, ¹*J* = 141 Hz; CH-CN), 67.4 (d, ¹*J* = 138 Hz; C-3), 95.8 (d, ¹*J* = 160 Hz; C-5), 117.4 (s, ²*J* = 4 Hz, ³*J* = 7 Hz; CH-CN), 120.9 [s; ³*J* = 5 Hz, NC(CH₃)₂C]. – MS (EI): *m/z* = 280 (M⁺, 4%), 141 (100%). – MS (FD): *m/z* = 280 (M⁺, 100%).

C₁₄H₂₄N₄O₂ (280.4) Ber. C 59.98 H 8.63 N 19.98 Gef. C 60.23 H 8.60 N 19.82

2-{3-Benzyl-5-[(1-cyan-1-methylethyl)(hydroxy)amino]-4-phenyl-2-isoxazolidinyl}-2-methylpropanitril (**5Ed**): Darstellung analog **5Ub** mit äquimolaren Mengen **1E**³⁸ und **2d**, 70 h, Ausb. 63%, farblose Kristalle, Schmp. 122–127°C (Zers.). – IR (KBr): 3340 (νOH), 3100–2900 (CH), 2240, 2230 cm⁻¹ (CN). – ¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ = 0.92 [s; 3H, NC(CH₃)₂C], 1.62 [s; 3H, NC(CH₃)₂C], 1.645 [s; 3H, NC(CH₃)₂C], 1.65 [s, 3H, NC(CH₃)₂C], 2.44 (dd, *J* = 4.5, 13.6 Hz; 1H, Ph-CH₂), 2.61 (dd, *J* = 9.4, 13.6 Hz; 1H, Ph-CH₂), 3.86 (ddd, *J* = 4.5, 7.9, 9.4 Hz; 1H, 3-H), 4.60 (dd, *J* = 8.8 Hz; 1H, 4-H), 5.48 (d, *J* = 8.3 Hz; 1H, 5-H), 5.51 (s; 1H, OH), 6.97–7.39 (m; 10H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃; 25 MHz): δ = 24.7 [q, ¹*J* = 130 Hz; NC(CH₃)₂C], 25.8 [q, ¹*J* = 131 Hz, ³*J* = 4 Hz; NC(CH₃)₂C], 26.8 (q, ¹*J* = 131 Hz, ³*J* = 4 Hz; 2C, 2NC(CH₃)₂C], 36.9 (t, ¹*J* ≈ 128 Hz; Ph-CH₂), 50.0 (d, ¹*J* = 131 Hz; C-4), 58.2 [s, ²*J* = 4 Hz; NC(CH₃)₂C], 58.8 [s, ²*J* = 4 Hz; NC(CH₃)₂C], 67.3 (d, ¹*J* = 137 Hz; C-3), 92.8 (d, ¹*J* = 157 Hz; C-5), 121.5 (s, ³*J* = 5 Hz; CN), 122.2 (s, ³*J* = 5 Hz; CN), 126.2, 127.3, 127.9, 128.6, 129.0, 129.6, 135.6, 138.3 (Aromaten-C). – MS (EI): *m/z* = 377 (M⁺ – HCN, 31%), 203 (M⁺/2 + 1, 18%), 160 (100%), 27 (87%, HCN⁺). – MS (FD): *m/z* = 404 (M⁺, 100%).

C₂₄H₂₈N₄O₂ (404.5) Ber. C 71.26 H 6.98 N 13.85 Gef. C 70.79 H 7.02 N 13.57

3-Ethyl-5-[(hydroxy)(4-methylphenyl)amino]-4-methyl-2-(4-methylphenyl)isoxazolidin (**5Gb**): Äquimolare Mengen von **1G** und **2b** werden in Gegenwart von wasserfreiem Na₂SO₄ in Et₂O/CH₂Cl₂ (1:3) 4 d bei Raumtemp. umgesetzt. Nach Abfiltrieren und Abdampfen des Lösungsmittels behandelt man mit CCl₄, bis Kristallisation eintritt; Ausb. 50%, leicht gelbliche Nadeln vom Schmp. 108–110°C (Ether/Petrolether). – IR (KBr): 3190 (OH), 3040 (CH arom.), 3000–2880 cm⁻¹ (CH aliph.). – ¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ = 1.04 (t, *J* = 7.45 Hz; 3H, 3-CH₂-CH₃), 1.20 (d, *J* = 6.7 Hz; 3H, 4-CH₃), 1.75 (m; 2H, CH₂), 2.30 (s; 6H, 2CH₃-C₆H₄), 3.02 (m; 2H, 3-H und 4-H), 5.17 (d, *J* = 4.45 Hz; 1H, 5-H), 6.24 (s; 1H, OH), 7.02–7.14 (m; 8H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃; 25 MHz): δ = 10.6 (q, ¹*J* = 126 Hz; CH₃), 17.75 (q, ¹*J* = 126 Hz; CH₃), 20.7 (q, ¹*J* = 126 Hz; 2CH₃-C₆H₄), 25.6 (t, ¹*J* = 124 Hz; CH₂), 44.0 (d, ¹*J* = 134 Hz; C-4), 76.5 (d, ¹*J* = 137 Hz; C-3), 99.3 (d, ¹*J* = 159 Hz; C-5), 117.9, 118.4, 129.35, 129.4, 132.7, 133.4, 147.2, 148.15 (Aromaten-C). – MS (EI): *m/z* = 326 (M⁺, 8%), 205 (M⁺ – ArNO, 100%).

C₂₀H₂₆N₂O₂ (326.4) Ber. C 73.59 H 8.03 N 8.58 Gef. C 73.74 H 8.13 N 8.48

3-Ethyl-5-[(hydroxy)(2-methylphenyl)amino]-4-methyl-2-(2-methylphenyl)isoxazolidin (**5Hb**): Herstellung analog **5Gb** in Et₂O, 14 h, Ausb. 89%, Öl, das sich nicht unzersetzt destillieren läßt. – IR (Film): 3400 (νOH), 3100–3030 und 3035–2880 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ = 0.88 (t, *J* = 7.4 Hz; 3H, 3-CH₂-CH₃), 1.13 (d, *J* = 7.2 Hz; 3H,

4-CH₃), 1.33, 1.50 (dm; 2H, CH₂), 2.35 (s; 3H, CH₃-C₆H₄), 2.36 (s; 3H, CH₃-C₆H₄), 3.04 (ddq, *J* = 4.15, 6, 7.2 Hz; 1H, 4-H), 3.55 (dt, *J* = 6, 8.65 Hz; 1H, 3-H), 4.85 (d, *J* = 4.15 Hz; 1H, 5-H), 5.35 (s; 1H, OH), 7.0–7.3 (m; 6H, Aromaten-H), 7.46 (d, *J* = 8.0 Hz; 1H, Aromaten-H), 7.61 (d, *J* = 7.2 Hz; 1H, Aromaten-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃; 100.6 MHz): δ = 11.2 (q; CH₃), 13.0 (q; CH₃), 18.1 (q; CH₃-C₆H₄), 18.3 (q; CH₃-C₆H₄), 19.7 (t, ¹*J* = 129 Hz; CH₂), 40.8 (d, ¹*J* = 134 Hz; C-4), 69.7 (d, ¹*J* = 136 Hz; C-3), 99.8 (d, ¹*J* = 158 Hz; C-5), 121.1–147.5 (Aromaten-C). — MS (FD): *m/z* = 326 (M⁺, 100%).

C₂₀H₂₆N₂O₂ (326.4) Ber. C 73.59 H 8.03 N 8.58 Gef. C 72.73 H 8.25 N 8.41

2-(2,4-Dimethylphenyl)-5-[2,4-dimethylphenyl]-(hydroxy)amino]-3-ethyl-4-methylisoxazolidin (5Ib): Herstellung analog 5Gb in Et₂O, 3 h. Der ölige Rückstand wird mit Petrolether behandelt und mehrere Tage bei ca. -10°C aufbewahrt; Ausb. 86%, farbloser Feststoff vom Schmp. 107–110°C (Ether/Petrolether). — IR (KBr): 3280 (νOH), 3025, 3000 bis 2880 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃; 100 MHz): δ = 0.86 (t, *J* = 7.3 Hz; 3H, 3-CH₂-CH₃), 1.13 (d, *J* = 7.0 Hz; 3H, 4-CH₃), 1.4 (m; 2H, CH₂), 2.27 (s; 3H, CH₃-C₆H₃), 2.29 (s; 3H, CH₃-C₆H₃), 2.32 (s; 6H, CH₃-C₆H₃), 2.95 (m; 1H, 4-H), 3.63 (m; 1H, 3-H), 4.81 (d, *J* = 3.7 Hz; 1H, 5-H), 5.15 (s; 1H, OH), 6.9–7.6 (m; 6H, Aromaten-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃; 25 MHz): δ = 11.0 (q, ¹*J* ≈ 126 Hz; CH₃), 13.0 (q; CH₃), 18.0 [q, ¹*J* = 127 Hz, ³*J* = 5 Hz; 2C, (2)-CH₃-C₆H₃], 19.6 (t, ¹*J* ≈ 128 Hz; CH₂), 20.8 [q, ¹*J* = 126 Hz; (4)-CH₃-C₆H₃], 20.9 [q, ¹*J* = 126 Hz; (4)-CH₃-C₆H₃], 40.6 (d, ¹*J* = 135 Hz; C-4), 70.1 (d, ¹*J* ≈ 140 Hz; C-3), 99.9 (d, ¹*J* = 160 Hz; C-5), 121.5, 122.2, 126.9, 127.1, 131.0, 131.2, 131.9, 134.5, 135.0, 135.5, 144.8 und 144.9 (Aromaten-C). — MS (EI): *m/z* = 354 (M⁺, 3%), 162 (100%).

C₂₂H₃₀N₂O₂ (354.4) Ber. C 74.54 H 8.53 N 7.90 Gef. C 74.57 H 8.59 N 7.96

Ergänzende NMR-Daten bereits beschriebener Isoxazolidine 5. — 5-[2,4-dimethylphenyl]-(hydroxy)amino]-3-methyl-2-phenylisoxazolidin¹⁷⁾ (5Fa): ¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz), Isomeres I: δ = 1.41 (d, *J* = 6.4 Hz; 3H, CH₃), 2.63 (m; 2H, 4-H), 3.59 (ddq, *J* = 6.5, 7.9, 6.5 Hz; 1H, 3-H), 5.74 (dd, *J* = 5.0, 7.7 Hz; 1H, 5-H), 6.63 (s; 1H, OH), 7.0–7.7 (m; 10H, Aromaten-H). — Isomeres II: δ = 1.23 (d, *J* = 6.3 Hz; 3H, CH₃), 2.96 (m; 2H, 4-H), 4.01 (m; 1H, 3-H), 5.76 (dd, *J* = 3.4, 7.2 Hz; 1H, 5-H), 5.84 (s; 1H, OH), 7.0–7.7 (m; 10H, Aromaten-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃; 25 MHz), Isomeres I: δ = 19.4 (q, ¹*J* = 126 Hz; CH₃), 36.9 (t, ¹*J* = 134 Hz; C-4), 62.6 (d, ¹*J* = 140 Hz; C-3), 92.6 (d, ¹*J* = 161 Hz; C-5), 115–130 und 145–150 (Aromaten-C). — Isomeres II: δ = 18.0 (q, ¹*J* = 126 Hz; CH₃), 38.8 (t, ¹*J* = 133 Hz; C-4), 60.9 (d, ¹*J* = 140 Hz; C-3), 92.4 (d, ¹*J* = 161 Hz; C-5), 115–130 und 145–150 (Aromaten-C).

3-Ethyl-5-[2,4-dimethylphenyl]-(hydroxy)amino]-4-methyl-2-phenylisoxazolidin⁶⁾ (5Fb): ¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ = 5.25 (d, *J* = 6 Hz; 1H, 5-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃; 25 MHz): δ = 43.4 (d, ¹*J* ≈ 134 Hz; C-4), 76.4 (d, ¹*J* ≈ 140 Hz; C-3), 99.3 (d, ¹*J* = 160 Hz; C-5)³⁹⁾.

4-Ethyl-5-[2,4-dimethylphenyl]-(hydroxy)amino]-2-phenyl-3-propylisoxazolidin¹⁸⁾ (5Fc): ¹³C-NMR (CDCl₃; 25 MHz): δ = 50.7 (d, ¹*J* = 134 Hz; C-4), 72.9 (d, ¹*J* = 139 Hz; C-3), 98.6 (d, ¹*J* ≈ 159 Hz; C-5).

3-Benzyl-5-[2,4-dimethylphenyl]-(hydroxy)amino]-2,4-diphenylisoxazolidin¹²⁾ (5Fd): ¹³C-NMR (CDCl₃; 25 MHz): δ = 40.4 (t, ¹*J* ≈ 128 Hz; CH₂), 55.9 (d, ¹*J* = 134 Hz; C-4), 77.6 (d, ¹*J* = 137 Hz; C-3), 100.2 (d, ¹*J* = 161 Hz; C-5), 116.0, 117.6, 123.0, 123.2, 126.5, 126.8, 127.9, 128.3, 128.6, 128.8, 129.0, 129.6, 138.0, 140.0, 149.0, 150.4 (Aromaten-C).

¹⁾ Aus der Dissertation J. Eidel, Univ. Marburg 1984.

²⁾ Aus der Dissertation M. Schmidt, Univ. Marburg 1982.

³⁾ E. Breuer in The Chemistry of Functional Groups (Edit. S. Patai), Supplement F, Teil 1, S. 472ff., J. Wiley & Sons, Chichester 1982.

- ⁴ R. B. Woodward, D. J. Woodman und Y. Kobayashi, *J. Org. Chem.* **32**, 388 (1967).
- ⁵ F. De Sarlo und G. Renzi, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1978**, 1113.
- ⁶ R. A. Reamer, M. Sletzing und I. Shinkai, *Tetrahedron Lett.* **21**, 3447 (1980).
- ⁷ H. Stamm in *Methodicum Chemicum* (Edit. F. Korte und F. Zymalkowski), Bd. 6, S. 344, Georg Thieme Verlag, Stuttgart — Academic Press, New York 1974.
- ⁸ W. Kliegel, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 2627.
- ⁹ R. Forster, J. Iball und R. Nash, *Chem. Commun.* **1968**, 1414.
- ¹⁰ A. D. Baker, J. E. Baldwin, D. P. Kelly und J. De Bernardis, *Chem. Commun.* **1969**, 344.
- ¹¹ B. Princ und O. Exner, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **44**, 2221 (1979).
- ¹² F. De Sarlo, A. Brandi und P. Mascagni, *Synthesis* **1981**, 561.
- ¹³ F. De Sarlo, A. Brandi und A. Guarna, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1982**, 1395.
- ¹⁴ Man muß davon ausgehen, daß die hier untersuchten Nitrone **3** wie die meisten anderen Nitrone in der Z-Form vorliegen (siehe Lit.⁷), S. 342). Grundsätzlich können wohl nur die *o*-substituierten und *o,o'*-disubstituierten *N*-Arylnitronone auch in der *E*-Konfiguration auftreten (siehe J. Bjørge, D. R. Boyd, D. C. Neill und W. B. Jennings, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1977**, 254).
- ¹⁵ K. Torssell und O. Zeuthen, *Acta Chem. Scand., Ser. B*, **32**, 118 (1978).
- ¹⁶ C. H. Cummins und R. M. Coates, *J. Org. Chem.* **48**, 2070 (1983).
- ¹⁷ G. E. Utzinger und F. A. Regenass, *Helv. Chim. Acta* **37**, 1892 (1954). — Die Substanz ist dort als Nitron beschrieben.
- ¹⁸ Siehe Lit.¹⁷). — Die richtige Struktur wurde später ermittelt^{8,10}.
- ¹⁹ Siehe Lit.³), S. 464 ff.
- ²⁰ J. Thesing und H. Mayer, *Chem. Ber.* **89**, 2159 (1956).
- ²¹ Y. Takeuchi und F. Furusaki, *Adv. Heterocycl. Chem.* **21**, 238 (1977).
- ²² E. Gössinger, *Monatsh. Chem.* **113**, 339 (1982).
- ²³ H. G. Aurich, J. Eidel und M. Schmidt, *Chem. Ber.* **119**, 36 (1986), nachstehend.
- ²⁴ R. Huisgen, R. Grashey, H. Hauck und H. Seidl, *Chem. Ber.* **101**, 2548 (1968).
- ²⁵ In Deuteriobenzol tritt sehr bald nach dem Auflösen von **5Aa** das Signal des Protons am α -C-Atom der Nitrongruppe von **7Aa** bei $\delta = 6.16$ auf, das durch die beiden diastereotopen Protonen der benachbarten CH₂-Gruppe (R² = H) in ein Doppeldublett ($J = 5.4$ und $J = 8.6$ Hz) aufgespalten wird. Nach einiger Zeit erscheint anstelle dieses doppelten Dubletts bei $\delta = 6.18$ das Quartett von **3Aa** ($J = 5.7$ Hz). Wird **5Bb** in Deuteriochloroform gelöst, so beobachtet man nach wenigen Minuten ein entsprechendes Dublett von **7Bb** bei $\delta = 6.61$ ($J = 8.2$ Hz) (R² = CH₃), das später durch das Triplett von **3Bb** bei $\delta = 6.66$ ($J = 5.7$ Hz) ersetzt wird.
- ²⁶ Vgl. auch Lit.²²).
- ²⁷ G. W. Stevenson und D. Williamson, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 5943 (1958).
- ²⁸ Das Kondensationsprodukt aus Aceton und Phenylhydroxylamin liegt dagegen als 5-[(Hydroxy)(phenyl)amino]-3,3,5-trimethyl-2-phenylisoxazolidin und nicht als Nitron vor⁹), da hier die 4-Stellung unsubstituiert ist und so die Torsionsspannung relativ gering bleibt.
- ²⁹ L. S. Levitt und H. F. Widing, *Prog. Phys. Org. Chem.* **12**, 119 (1976).
- ³⁰ R. Valters, *Russ. Chem. Rev. (Engl. Übersetzung)* **51**, 788 (1982), siehe S. 790.
- ³¹ Die geringere energetische Stabilisierung von **11** im Vergleich zu den Nitronen **3** läßt sich mit der schlechteren Stabilisierung der positiven Teilladung am α -C-Atom durch zwei Wasserstoffatome verglichen mit einer Alkylgruppe oder zwei Alkylgruppen erklären.
- ³² Siehe Lit.³⁰), S. 793–797, und dort aufgeführte Arbeiten.
- ³³ Über die Bildung von (1:1)-Nitron-Hydrochinon-Komplexen berichteten S. Fujita und K. Sano, *J. Org. Chem.* **44**, 2647 (1979).
- ³⁴ $\delta = 7.00$ (t, 1H), 3.81 (d, 2H); siehe Lit.¹³).
- ³⁵ Darstellung des Aldehyds **2e**: M. G. J. Beets, W. Meerburg und H. van Essen, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **78**, 570 (1959).
- ³⁶ Die Zuordnung der Aromatensignale zu **3Ff** und **6** erfolgte anhand von Spektren mit wechselnden Anteilen der beiden Komponenten.
- ³⁷ H. G. Aurich und E. Deuschle, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 719.
- ³⁸ L. Neelakantan und W. H. Hartung, *J. Org. Chem.* **23**, 964 (1958).
- ³⁹ Siehe Tab. 2, Fußnote⁹).