

## Zur Positions- und Regioselektivität neuer [3 + 2]-Cycloadditionen von Nitronen und einem Nitriloxid an Butatriene

Hans Gotthardt\* und Rüdiger Jung

Fachbereich 9, Lehrstuhl für Organische Chemie,  
Bergische Universität – Gesamthochschule Wuppertal,  
Gaußstr. 20, D-5600 Wuppertal 1

Eingegangen am 27. Juni 1985

*N*-Methyl-*C*-phenylnitron (**1a**) und das Nitriloxid **6** reagieren mit 2,5-Dimethyl-2,3,4-hexatrien (**2**) zu den Addukten **3** bzw. **7** und **8**, während **1b** und **6** mit 5,5,5-Trifluor-1,1-diphenyl-4-(trifluormethyl)-1,2,3-pentatrien (**4**) zu **5** bzw. **15** cycloaddieren. Die beobachteten Loco- und Regioselektivitäten werden auf der Basis der PMO- und FMO-Theorie diskutiert.

### On the Position- and Regioselectivity of Novel [3 + 2] Cycloaddition Reactions of Nitrones and a Nitrile Oxide to Butatrienes

*N*-Methyl-*C*-phenylnitron (**1a**) and the nitrile oxide **6** react with 2,5-dimethyl-2,3,4-hexatriene (**2**) to produce the adducts **3** or **7** and **8**, whereas **1b** and **6** combine with 5,5,5-trifluoro-1,1-diphenyl-4-(trifluoromethyl)-1,2,3-pentatriene (**4**) to form **5** or **15**, respectively. The observed position- and regioselectivities are discussed on the basis of the PMO and FMO theory.

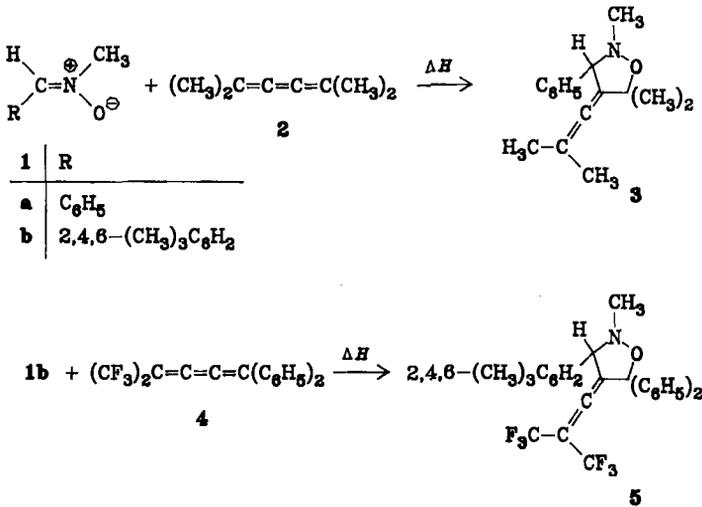
Zahlreiche [3 + 2]-Cycloadditionen von Nitronen<sup>1a)</sup> und Nitriloxiden<sup>1b)</sup> an Mehrfachbindungssysteme sind beschrieben und ihre Reaktivitäten und Selektivitäten mit Hilfe der MO-Störungstheorie<sup>1c)</sup> erklärt worden. Dagegen liegen unseres Wissens keine Untersuchungen über Cycloadditionen dieser 1,3-Dipole an Butatriene vor. Wir berichten über erste [3 + 2]-Cycloadditionen von Nitronen und einem Nitriloxid an Butatriene sowie über einen Vergleich der beobachteten Positions- und Regioselektivitäten mit Ergebnissen aus der MO-Störungstheorie.

### 1. [3 + 2]-Cycloadditionen von Nitronen **1** an Butatriene

Jüngst berichteten wir über [3 + 2]-Cycloadditionen von 1,3-Dithiolylium-4-olaten an elektronenarme und elektronenreiche Butatriene, die in Übereinstimmung mit Aussagen der MO-Störungstheorie nur an der endständigen und nicht an der zentralen CC-Doppelbindung des Butatrien-Systems stattfanden<sup>2)</sup>. In einer weiteren Studie über die Positions-(Loco-) und Regioselektivitäten der Cycloadditionen an Butatriene, deren Kenntnis für die Synthesepaltung wichtig ist, testeten wir auch zwei andere 1,3-dipolare Systeme, nämlich Nitronen und Nitriloxide.

Die Umsetzung von *N*-Methyl-*C*-phenylnitron (**1a**) in Gegenwart von 2.02 Mol-äquiv. 2,5-Dimethyl-2,3,4-hexatrien<sup>2)</sup> (**2**) erfordert 120stdg. Erhitzen in Xylol unter

Rückfluß und liefert nach Hochvakuumdestillation 56% öliges Isoxazolidin-Derivat 3.



Die Konstitution von 3 ist aus den spektroskopischen Daten ableitbar. Im Massenspektrum treten beispielsweise außer dem Molekülpeak bei  $m/z = 243$  ( $M^+$ ) noch Schlüsselfragment-Ionen bei 124 ( $C_8H_{12}O^+$ ) und 108 ( $2^+$ ) auf. Obwohl im IR-Spektrum von 3 keine Allenstrettschwingung erkennbar ist, folgt die Loco- und Regiochemie im Addukt eindeutig aus den  $^{13}C$ -NMR-Daten. So ist die Resonanz von C-3 erwartungsgemäß bei  $\delta = 77.11$  mit einer Kopplungskonstante  $^1J_{CH} = 136.0$  Hz zum Dublett aufgespalten, während C-5 durch die Kopplung mit den H-Atomen der zwei  $CH_3$ -Gruppen als Septett bei 80.40 absorbiert, und die charakteristische Tieffeldresonanz des zentralen Allenkohlenstoffs bei 192.52 erscheint wegen der Kopplung mit den Protonen der beiden  $CH_3$ -Gruppen am endständigen Allenkohlenstoff sowie mit dem 3-H als Septetts von Dublett mit  $^3J_{CH} = 5.22$  und 1.65 Hz. Sogar am endständigen exocyclischen Allenkohlenstoff tritt die Fernkopplung mit dem 3-H noch auf, wie die Septetts von Dublett bei  $\delta = 102.84$  lehren. Die beobachteten  $^{13}C$ - $^1H$ -Kopplungen und die chemischen Verschiebungen der  $^{13}C$ -NMR-Signale sprechen somit eindeutig für die in Formel 3 skizzierte Regiochemie.

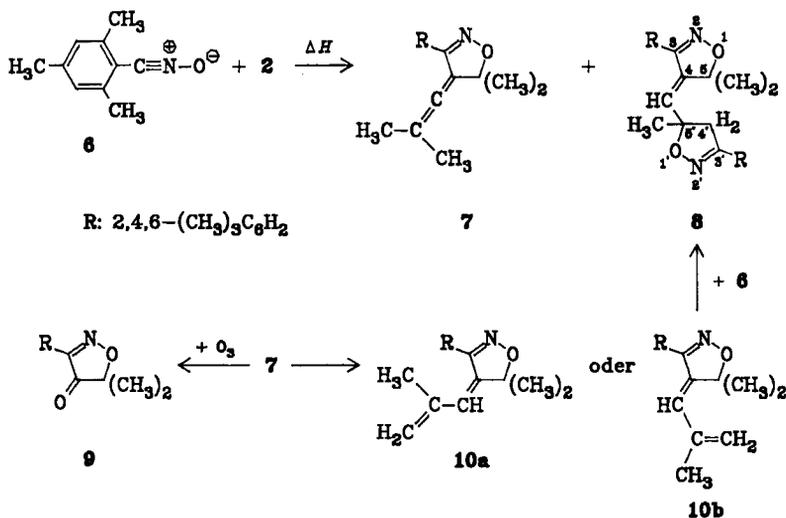
Mit dem elektronenarmen  $\pi$ -System des 5,5,5-Trifluor-1,1-diphenyl-4-(trifluoromethyl)-1,2,3-pentatriens (4) vereinigt sich *N*-Methyl-*C*-(2,4,6-trimethylphenyl)nitron (1b) schon bei 100–110°C in 49 Stunden zum kristallisierten Isoxazolidin 5, das im Gegensatz zu 3 eine Allenstrettschwingung bei 1983  $cm^{-1}$  im IR-Spektrum aufweist.

Diese IR-Absorption zeigt bereits, daß auch hier die Cycloaddition an eine endständige CC-Doppelbindung des Butatriens 4 stattfand. Als Besonderheit bietet das  $^1H$ -NMR-Spektrum von 5 die beiden *o*-ständigen Methylgruppen als Multipllett, während die *p*- $CH_3$ - und  $CH_3N$ -Gruppe sowie das 3-H als scharfe Singulettts erscheinen, und im  $^{19}F$ -NMR-Spektrum tritt das  $A_3B_3$ -Spinsystem der zwei  $CF_3$ -Gruppen bei  $\delta = -60.47$  mit  $^4J_{FF} = 5.10$  Hz auf. Die im Addukt 5 realisierte Loco- und Regiochemie ergibt sich zweifelsfrei aus dem protonenentkoppelten  $^{13}C$ -NMR-Spektrum. So absorbiert C-3 wie in Verbindung 3 bei  $\delta =$

76.10, und das Singulett bei 90.30 ist aufgrund seiner Tieffeldlage C-5 zuzuordnen. Der endständige und zentrale Allenkohlenstoff sind dagegen durch die Kopplung mit den Fluor-Atomen der Trifluormethylgruppen zu Septetts bei  $\delta = 99.94$  bzw. 197.33 aufgespalten.

## 2. Cycloadditionen des 2,4,6-Trimethylbenzonitriloxids (6) an Butatriene

Die bereits bei 80°C stattfindende Reaktion des Nitroxids **6** mit dem elektronenreichen Butatrien **2** ergibt eine 91:9-Mischung aus dem Isoxazolin-Derivat **7** und dem 2:1-Addukt **8**, die durch präparative Dünnschichtchromatographie getrennt werden.



Schon die Allenbande bei 1962 und die C=N-Schwingung bei 1614  $\text{cm}^{-1}$  im IR-Spektrum sind in Einklang mit Konstitution **7**. Daß in **7** die gleiche Additionsrichtung wie in Verbindung **3** vorliegt, belegen die zu Septetts aufgespaltenen Resonanzlagen von C-5 und C-4 sowie die des endständigen und zentralen Allenkohlenstoffs im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum, während die Absorption des quasi Azomethin-Kohlenstoffs C-3 erwartungsgemäß als breites Singulett nach  $\delta = 154.70$  tieffeldverschoben ist. Weiterhin erscheinen die Kohlenstoffe der beiden *o*-ständigen Methylgruppen bei  $\delta = 19.58$  als X-Teil eines  $\text{ABM}_3\text{X}$ -Spinsystems mit den Kopplungskonstanten  $^1J_{\text{MX}} = 126.6$  und  $^{3,5}J_{\text{AX} + \text{BX}} = 6.00$  Hz, und die Resonanz der *m*-C-Atome tritt wegen der Gleichheit der Fernkopplungskonstanten als Oktetts von Dublett bei 128.41 auf.

Zum weiteren Konstitutionsbeweis wird **7** mit Ozon in das Isoxazolin-4-on **9** übergeführt, das im IR-Spektrum eine aufgesplante C=O-Valenzschwingung bei 1750 und 1720  $\text{cm}^{-1}$  zeigt. Die 4-Stellung der Ketofunktion in **9** folgt eindeutig aus dem  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum, das die signifikanten Kohlenstoffe C-5, C-3 und C-4 bei  $\delta = 82.42$  (Septett), 156.68 (breites Singulett) bzw. 197.66 (Septett) aufweist.

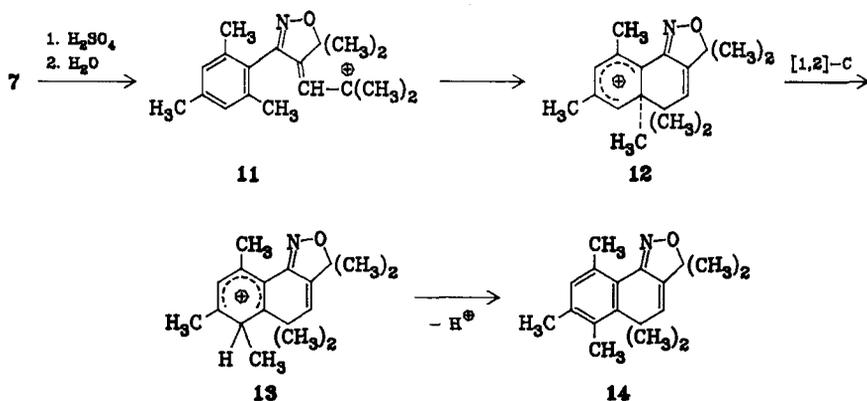
Für das Vorliegen eines 2:1-Addukts spricht unter anderem das korrekte Molekül-Ion bei  $m/z = 430$  (57%,  $\text{M}^+$ ) im Massenspektrum von **8**, und das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt überraschend nur noch neun Methylgruppen sowie vier Singulett bei  $\delta = 3.00, 5.17, 6.83$

und 6.87 im 2:1:2:2-Flächenverhältnis, woraus die Umwandlung einer Methylgruppe in eine  $\text{CH}_2$ -Gruppe und ein olefinisches Proton zwangsweise folgt. Auch im aussagekräftigeren  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **8** treten neben weiteren Signalen noch Resonanzen bei  $\delta = 52.18$  (Triplet), 85.21 (Multipllett), 87.19 (Septett), 157.11 (Triplet) und 157.85 (Dublett) auf, die den Kohlenstoffatomen C-4', C-5', C-5, C-3' bzw. C-3 zuzuordnen sind.

Diese Daten stimmen mit Formel **8** sehr gut überein; lediglich die Frage, ob das (*E*)- oder (*Z*)-Isomere bezüglich der exocyclischen CC-Doppelbindung vorliegt, ist noch offen. Wir nehmen jedoch an, daß auf Grund des größeren Raumanspruchs der 3-Mesitylgruppe, das im Formelbild skizzierte (*E*)-Isomere **8** vorliegt.

Offensichtlich erleidet das Primäraddukt **7** eine unter den Reaktionsbedingungen induzierte [1,3]-H-Verschiebung unter Bildung von **10**, das anschließend durch eine zweite Molekel **6** zum 2:1-Addukt **8** abgefangen wird. Tatsächlich bildet sich beim Erwärmen einer *n*-Hexan-Lösung aus **6** und **7** auf  $80^\circ\text{C}$  laut HPLC-Analyse neben unverändertem **7** auch **8**.

Eine interessante Ringschlußreaktion unter gleichzeitiger Wanderung einer Methylgruppe beobachtet man bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf **7**. Das dabei in 71proz. Ausbeute gebildete farblose Naphthoisoaxazol-Derivat **14** bietet im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum überraschend neben einem olefinischen noch ein aromatisches Proton als Singulett bei  $\delta = 5.44$  und 6.96, was für einen 5fach substituierten Benzolkern spricht. Auch die in **7** vorhandene Allenstreckschwingung fehlt im IR-Spektrum von **14**.

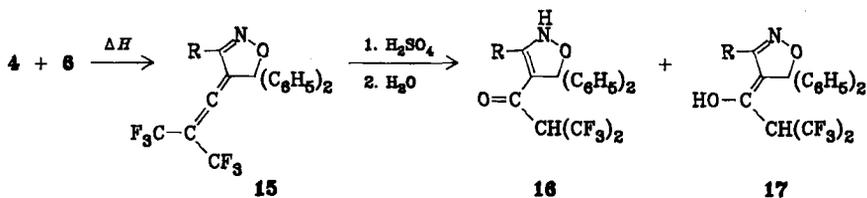


Weitere Strukturinformationen beinhaltet das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **14**, das aufgrund der Quartett-Aufspaltung der Resonanz bei  $\delta = 19.44$  und der Quartett-Dublett-Aufspaltungen bei 21.58 und 25.13 eine Zuordnung dieser Signale zu den Methylgruppen in 6-, 7- bzw. 9-Stellung erlaubt. Diese beobachteten Dublett-Aufspaltungen der 7- und 9-ständigen Methylgruppen gehen auf das Konto der Fernkopplung mit dem Aromaten-8-H. Außer weiteren mit Konstitution **14** in Einklang stehenden Signalen erscheinen C-3 als Septett bei  $\delta = 82.24$ , C-5a als breites Singulett bei 143.45 und C-9b als Dublett bei 153.50.

Die unerwartete **14**-Bildung wird offenbar eingeleitet durch Protonierung des zentralen Allenkohlenstoffs in **7** unter Ausbildung eines *tert*-Carbenium-Ions **11**,

das im Sinne einer elektrophilen Substitution die Zwischenstufe **12** ergibt, die durch [1,2]-Methyl-Verschiebung in die energetisch günstiger stabilisierte Zwischenstufe **13** übergeht und anschließend Rearomatisierung zu **14** erleidet.

Auch an das elektronenarme Butatrien **4** cycloaddiert das Nitriloxid **6**, wenn man **6** in Gegenwart von überschüssigem **4** bis zur vollständigen Abreaktion von **6** in Toluol auf 80 °C erwärmt. Die chromatographische Aufarbeitung liefert 71% kristallisiertes, farbloses **15**, dessen Allenstreckschwingung bei 1980 cm<sup>-1</sup> im IR-Spektrum ebenfalls für die Cycloaddition an eine endständige CC-Doppelbindung im Butatrien spricht.



R: 2,4,6-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>

Die fehlende <sup>19</sup>F-<sup>13</sup>C-Fernkopplung der Resonanz von C-5 bei δ = 96.34 im protonenentkoppelten <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum und die von den CF<sub>3</sub>-Gruppen verursachten Septett-Aufspaltungen des endständigen und zentralen Allenkohlenstoffs sowie alle weiteren spektroskopischen Daten (s. Exp. Teil) stimmen mit der in Formel **15** skizzierten Regiochemie überein.

Der Versuch, auch mit **15** eine Isomerisierung analog der von **7** in **14** zu erzielen, erbringt nach Behandlung von **15** mit konzentrierter Schwefelsäure und Aufarbeitung über die Wasser/Ether-Phase 87% einer durch Kristallisation nicht trennbaren 67:33-Mischung aus **16** und **17**. Durch Säulenchromatographie ist lediglich **17** in 22prozentiger Ausbeute faßbar, während **16** vermutlich am Trägermaterial Kieselerde Zersetzung erleidet.

Im Gemisch zeigt **16** als relevante IR-Absorptionen eine NH-Valenzschwingung bei 3275, eine mittelstarke Bande bei 1692, die möglicherweise einer Enaminschwingung entspricht, sowie eine vinyloge Amid-I-Bande bei 1646 cm<sup>-1</sup>. Neben weiteren mit Konstitution **16** in Einklang stehenden Resonanzen bietet das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum noch ein Methinproton, das durch die Kopplung mit den Fluoratomen der CF<sub>3</sub>-Gruppen bei δ = 3.91 mit <sup>3</sup>J<sub>HF</sub> = 7.65 Hz zum Septett aufgespalten ist, und die zugehörige Dublett-Aufspaltung der CF<sub>3</sub>-Resonanz findet sich bei -63.00 im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum wieder.

Die zu **16** tautomere Verbindung **17** weist dagegen im IR-Spektrum eine breite OH-Valenzschwingung bei 3640–3140 und eine C=N-Bande bei 1613 cm<sup>-1</sup> auf. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum erscheint das durch H/D-Austausch identifizierte OH-Singulett bei δ = 2.66, und das Methinproton zeigt wie in **16** infolge der <sup>1</sup>H-<sup>19</sup>F-Kopplung die Septett-Aufspaltung bei 3.26, während die CF<sub>3</sub>-Resonanz wiederum als Dublett bei -64.10 im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum beobachtbar ist.

### 3. Orientierungsphänomene bei den Cycloadditionen von **1** und **6** an Butatriene

Die experimentell ermittelten Loco- und Regioselektivitäten der [3 + 2]-Cycloadditionen von Nitronen **1** bzw. dem Nitriloxid **6** an Butatriene lassen sich wie

im Falle der Cycloaddition von mesoionischen 1,3-Dithiolonen an analoge Butatriene recht gut auf der Basis des aus der MO-Störungstheorie abgeleiteten Modells erklären<sup>2)</sup>. Danach sollten – wie wir es schon früher ableiteten – thermische [3 + 2]-Cycloadditionen weder an der nicht-konjugierten zentralen noch an der konjugierten zentralen, sondern ausschließlich locoselektiv an einer endständigen CC-Doppelbindung des Butatrien-Systems erfolgen<sup>2)</sup>, was experimentell auch tatsächlich realisiert wird.

Die dominierende HO-LU-Grenzorbinwechselwirkung und die unterschiedlichen Größen der Grenzorbin-Koeffizienten an den Reaktionstermini der Edukte determinieren in erster Näherung die Regiochemie in den Cycloaddukten. Zur theoretischen Ermittlung der Regioselektivitäten bei den Cycloadditionen der Nitrone **1** an Butatriene wurden die auf experimentellen Daten basierenden HO-/LU-Grenzorbinenergien<sup>3)</sup> und die nach der CNDO/2-Methode berechneten Grenzorbin-Koeffizienten<sup>4)</sup> von **1a** herangezogen, während den entsprechenden Werten der Butatriene **2** und **4** MNDO-Rechnungen zu Grunde liegen<sup>2)</sup> (Abb. 1).

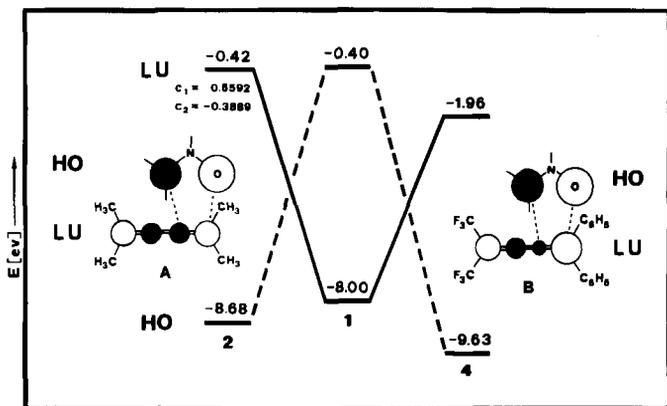


Abb. 1. HO-LU-Grenzorbin-Wechselwirkungsdiagramm von **1** mit den Butatrienen **2** und **4**

Aufgrund der kleineren Energieseparation der beteiligten Grenzorbinale dominiert nach Abb. 1 die HO(1)-LU(Butatrien)-Grenzorbinwechselwirkung. Wegen der energetisch günstigeren groß-groß/klein-klein-Kombination der Grenzorbin-Koeffizienten an den Reaktionszentren sollte die Cycloaddition von **1** an das elektronenreiche Butatrien **2** entsprechend der Wechselwirkung vom Typ A (Abb. 1) das Regioisomere **3** ergeben, was experimentell auch tatsächlich gefunden wurde. Im Falle der Cycloaddition von **1** an das elektronenarme Butatrien **4** resultiert dagegen aus der bevorzugten Wechselwirkung vom Typ B die regioselective **5**-Bildung.

Analog ist die Regioselektivität der Cycloaddition des Nitriloxids **6** an das Butatrien **4** ableitbar. Die HO-/LU-Eigenwerte ( $E_{\text{HO}} = -9.173$ ,  $E_{\text{LU}} = -0.708$  eV), Grenzorbin-Koeffizienten und Nettoatomladungen (Tab. 1) sowie

die Bildungswärme ( $\Delta H_f = 49.18$  kcal/mol) und das Dipolmoment ( $\mu = 4.00$  Debye) von **6** ermittelte man mit Hilfe der MNDO-Methode<sup>5</sup>.

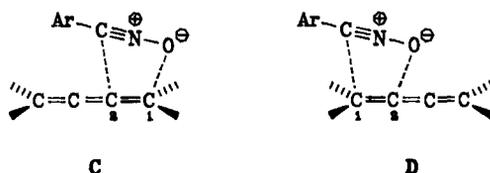
Tab. 1. Grenzorbinale-Koeffizienten und Nettoatomladungen  $q_x$  im 1,3-dipolaren System von **6** nach MNDO-Rechnung

	HO	LU		
$c_C$	0.3310	-0.1986	$q_C$	4.1382
$c_N$	0.2346	0.3079	$q_N$	4.7284
$c_O$	-0.4803	-0.1979	$q_O$	6.3080

So unterliegt die Cycloaddition von **6** an das elektronenarme Butatrien **4** infolge der kleineren energetischen Separierung der Grenzorbinale ( $\Delta E_{HO-LU} = 7.21$  eV) einer bevorzugten HO(**6**)-LU(**4**)-Grenzorbinalekontrolle, die wegen des größeren HO-Grenzorbinale-Koeffizienten am Sauerstoff des Nitriloxids zur regioselektiven Bildung von **15** führen sollte. Auch in diesem Fall sind Experiment und theoretische Betrachtungen auf der Basis der FMO-Theorie sehr gut in Einklang.

Dagegen resultiert für die Cycloaddition von **6** an **2** vorzugsweise eine LU(**6**)-HO(**2**)-Grenzorbinalekontrolle ( $\Delta E_{LU-HO} = 7.97$  eV), die wegen der unterschiedlichen Größen der Grenzorbinale-Koeffizienten an den Reaktionszentren von **6** (Tab. 1) und **2** (Abb. 1) nicht die tatsächlich beobachtete **7**-Bildung, sondern das sich aus der Wechselwirkung vom Typ D (Tab. 2) ableitende Regioisomere favorisieren sollte. Diese falsche Vorhersage der Regiochemie folgt aus der vereinfachten Annahme, daß beide neuen  $\sigma$ -Bindungen entlang der Reaktionskoordinate gleich schnell voranschreiten. Nimmt man aber mit Dewar<sup>6</sup> an, daß „synchronous multibond reactions are normally prohibited“, also konzertierte Cycloadditionen

Tab. 2. Resonanzintegrale<sup>3</sup>  $\gamma_{CX}$  und deren Produkte mit den Grenzorbinale-Koeffizienten  $\gamma_{CX} \cdot c_C \cdot c_X$  für die Wechselwirkungen vom Typ C und D als Funktion des Bindungsabstands C-X



$$E_C \sim 0.38280 + 0.57845 = 0.96125 > E_D \sim 0.53950 + 0.41044 = 0.94994$$

C-X [Å]	Wechselwirkungsenergie					
	$\gamma_{CC}$	$\gamma_{CO}$	C(2)-C	$\gamma_{CX} \cdot c_C(\text{HO-2}) \cdot c_X(\text{LU-6})$ C(1)-O	C(1)-C	C(2)-O
1.75	6.22	5.38	0.47621	0.57845	0.67113	0.41044
2.00	5.00	3.77	0.38280	0.40535	0.53950	0.28761

in der Regel nicht synchron ablaufen, so sollte aufgrund des sterisch anspruchsvollen Mesitylrestes in **6** die neue  $\sigma$ -C—O-Bindung im Übergangszustand stärker ausgebildet sein als die  $\sigma$ -C—C-Bindung. Nach dem 3. Term der Störungsgleichung<sup>7)</sup> ist die Wechselwirkungsenergie in erster Näherung direkt proportional der Summe von den Produkten aus Resonanzintegral und den Grenzorbinale-Koeffizienten an den Reaktionstermini. Unter der Annahme, daß im Übergangszustand die Bindungsabstände der neuen  $\sigma$ -C—O- und  $\sigma$ -C—C-Bindungen beispielsweise 1.75 bzw. 2.00 Å betragen, ergibt sich mit den Werten der Tab. 2 für die Wechselwirkung vom Typ C ein etwas größerer,  $E_C$  proportionaler Zahlenwert als im Falle einer Wechselwirkung vom Typ D.

Der zahlenmäßige Unterschied ist zwar gering, jedoch führt die konjugative Stabilisierung der im Übergangszustand auftretenden Partialladungen zu einer zusätzlichen Absenkung der Aktivierungsenergie, was sich auf die 7-Bildung ebenfalls günstig auswirken sollte.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir bestens für die Förderung dieses Forschungsprogramms. Unser besonderer Dank gilt auch Herrn Prof. Dr. W. Thiel, Universität Wuppertal, für die Benutzung des MNDO-Rechenprogramms, Herrn Dr. J. Kurz, Bayer AG, für die Aufnahmen der Hochfeld-<sup>13</sup>C-NMR-Spektren und der Bayer AG für großzügige Chemikalienspenden.

## Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin Elmer Spektrophotometer 397 und 1420. — UV-Spektren: Perkin Elmer Spektrophotometer 550. — <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (Tetramethylsilan als interner Standard): Gerät Varian EM 360 (60 MHz) und EM 390 (90 MHz). Wenn nicht anders erwähnt, wurden die Spektren bei 90 MHz registriert. — <sup>19</sup>F-NMR-Spektren: Gerät Varian EM 390 (84.67 MHz). — <sup>13</sup>C-NMR-Spektren: Gerät Varian FT 80 A,  $\delta = 0.00$  für Tetramethylsilan. — Massenspektren (70 eV): Gerät Varian MAT 311 A. — Ozon-Generator: Modell 501 der Fa. Fischer. Der Sauerstoffstrom von 10 l/h enthält ca. 3.3 Vol.-% Ozon. — Schmelzpunkte: Modell 510 der Fa. Büchi, unkorrigiert. — HPLC: Perkin Elmer Flüssig-Chromatograph Serie 3 B, Hibar Fertigsäule RT 124-4 mit stationärer Phase LiChrosorb Si 60 (5  $\mu$ m) der Fa. Merck, Fließmittel: *n*-Hexan/Essigester (95:5), Strömungsgeschwindigkeit 0.60 ml/min, UV-Detektion bei  $\lambda = 254$  nm. — Säulenchromatographie (SC): Kieselgel 60 (Korngröße 0.040–0.063 mm) der Fa. Merck. — Präparative DC-Platten: 2 mm Kieselgel F<sub>254</sub> der Fa. Merck. — Alle Cycloadditionen wurden unter trockener Argon-Schutzgasatmosphäre ausgeführt.

*N*-Methyl-*C*-(2,4,6-trimethylphenyl)nitron (**1b**): Aus Mesitylaldehyd und *N*-Methylhydroxylammoniumchlorid analog Lit.<sup>8)</sup> erhält man 52% farblose Kristalle mit Schmp. 168–169°C (aus Petrolether, Lit.<sup>9)</sup> 166–167°C).

2,5,5-Trimethyl-4-(2-methyl-1-propenyliden)-3-phenylisoxazolidin (**3**): In eine entgaste und mit Trockeneis gekühlte Lösung aus 4.05 g (30.0 mmol) *N*-Methyl-*C*-phenylnitron<sup>8)</sup> (**1a**) und 70 ml absol. *p*-Xylol sublimiert man bei 0.0001 Torr 6.53 g (60.5 mmol) 2,5-Dimethyl-2,3,4-hexatrien<sup>2)</sup> (**2**) ein und erhitzt anschließend unter Normaldruck bis zum Verschwinden von **1a** (DC-Kontrolle) 120 h unter Rückfluß. Man engt bei 0.0001 Torr/50°C (Bad) ein, nimmt den Rückstand in 100 ml Methylenchlorid auf, entfernt vorhandene Polymere durch 5 min Kochen mit Aktivkohle und engt das Filtrat am Rotavapor ein. Destillation des Rückstands i. Hochvak. liefert bei 61–63°C/0.00004 Torr 4.09 g (56%) farbloses Öl mit  $n_D^{25} = 1.5205$ . —

IR (Film): 1605 (C=C), 727, 702  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}_6\text{H}_5$ -Wagging). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 1.33$  (s; 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.45 (s; 6H, 2  $\text{CH}_3$ ), 1.61 (s; 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.50 (s; 3H,  $\text{CH}_3\text{N}$ ), 3.93 (s; 1H, 3-H), 7.26 (s; 5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.37$  (s; 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.43 (s; 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.46 (s; 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.67 (s; 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.56 (s; 3H,  $\text{CH}_3\text{N}$ ), 4.09 (s; 1H, 3-H), 7.03–7.43 (m; 5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 20.24$  (qq; 1C,  $\text{CH}_3$ ), 20.49 (qq; 1C,  $\text{CH}_3$ ), 27.28 (qq,  $^1J_{\text{CH}} = 126.6$ ,  $^3J_{\text{CH}} = 3.96$  Hz; 1C,  $\text{CH}_3$ ), 28.23 (qq,  $^1J_{\text{CH}} = 126.6$ ,  $^3J_{\text{CH}} = 3.96$  Hz; 1C,  $\text{CH}_3$ ), 43.08 (qd,  $^1J_{\text{CH}} = 135.0$ ,  $^3J_{\text{CH}} = 6.25$  Hz; 1C,  $\text{CH}_3\text{N}$ ), 77.11 (d,  $^1J_{\text{CH}} = 136.0$  Hz; 1C, C-3), 80.40 (sept,  $^2J_{\text{CH}} = 1.40$  Hz; 1C, C-5), 102.84 (sept, d,  $^2J_{\text{CH}} = 6.50$ ,  $^4J_{\text{CH}} = 2.00$  Hz; 1C, C=C=C( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>), 118.69 (m; 1C, C-4), 127.96 (m; 1C, *p*-C), 128.41 (m; 2C, 2 *o*-C), 129.26 (m; 2C, 2 *m*-C), 139.53 (m; 1C, *s*-C), 192.52 (sept, d,  $^3J_{\text{CH}} = 5.22$ ,  $^3J_{\text{CH}} = 1.65$  Hz; 1C, C=C=C( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>). – MS (148°C):  $m/z = 243$  (22%,  $\text{M}^+$ ), 228 (74,  $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ), 200 (30), 136 (100), 129 (74), 124 (23,  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}^+$ ), 118 (59), 108 (30,  $\text{C}_8\text{H}_{12}$ ).

$\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{NO}$  (243.4) Ber. C 78.97 H 8.70 N 5.76 Gef. C 78.96 H 8.77 N 5.69

2-Methyl-5,5-diphenyl-4-(3,3,3-trifluor-2-trifluormethyl-1-propenyliden)-3-(2,4,6-trimethylphenyl)isoxazolidin (5): Eine Lösung aus 0.177 g (1.00 mmol) **1b**, 0.340 g (1.00 mmol) 5,5,5-Trifluor-1,1-diphenyl-4-(trifluormethyl)-1,2,3-pentatrien<sup>10–13</sup> (**4**) und 2.0 ml absol. Toluol wird 49 h auf 100–110°C (Bad) erhitzt und i. Vak. eingengt. Zweimaliges Umkristallisieren des Rückstands aus Hexan ergibt 0.289 g (56%) farblose, derbe Kristalle mit Schmp. 113–113.5°C. – IR (KBr): 1983 (C=C=C), 1604 (C=C), 1201, 1160 (CF), 750, 708, 698  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}_6\text{H}_5$ -Wagging). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 1.70$ –2.37 (m; 6H, 2  $\text{CH}_3$ ), 2.20 (s; 3H, *p*- $\text{CH}_3$ ), 2.70 (s; 3H,  $\text{CH}_3\text{N}$ ), 5.17 (s; 1H, 3-H), 6.67 (s; 2H, Aromaten-H), 7.13–7.54 (m; 5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.27 (s; 5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). –  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , interner  $\text{CCl}_3\text{F}$ -Standard):  $\delta = -60.47$  ( $\text{A}_3\text{B}_3$ ,  $^4J_{\text{FF}} = 5.10$  Hz; 2  $\text{CF}_3$ ). –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 50.32 MHz):  $\delta = 20.75$  (1C, *p*- $\text{CH}_3$ ), 20.92 (2C, 2 *o*- $\text{CH}_3$ ), 42.88 (1C,  $\text{CH}_3\text{N}$ ), 76.10 (1C, C-3), 90.30 (1C, C-5), 99.94 (sept,  $^2J_{\text{CF}} = 38.12$  Hz; 1C, C=C=C( $\text{CF}_3$ )<sub>2</sub>), 121.07 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 275.8$  Hz; 1C,  $\text{CF}_3$ ), 121.48 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 275.2$  Hz; 1C,  $\text{CF}_3$ ), 126.32, 127.56, 128.03, 128.17, 128.33, 128.51, 128.65, 128.98, 130.14, 138.66, 141.72, 142.91 (19C, Aromaten-C, C-4), 197.33 (sept,  $^3J_{\text{CF}} = 3.13$  Hz; C=C=C( $\text{CF}_3$ )<sub>2</sub>). – MS:  $m/z = 517$  (22%,  $\text{M}^+$ ), 502 (13,  $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ), 448 (19,  $\text{M}^+ - \text{CF}_3$ ), 440 (28), 340 (7,  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{F}_6^+$ ), 162 (100,  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{NO}^+$ ), 160 (97), 130 (10,  $\text{C}_8\text{H}_8\text{CN}^+$ ), 119 (11,  $\text{C}_9\text{H}_{11}$ ).

$\text{C}_{29}\text{H}_{25}\text{F}_6\text{NO}$  (517.5) Ber. C 67.31 H 4.87 F 22.03 N 2.71  
Gef. C 67.56 H 4.97 F 22.30 N 2.67

5,5-Dimethyl-4-(2-methyl-1-propenyliden)-3-(2,4,6-trimethylphenyl)-2-isoxazolin (7) und 5,5-Dimethyl-3-(2,4,6-trimethylphenyl)-4-[5-methyl-3-(2,4,6-trimethylphenyl)-2-isoxazolin-5-ylmethyl]-2-isoxazolin (8)

a) Analog der Darstellung von **3** erwärmt man 2.00 g (12.4 mmol) 2,4,6-Trimethylbenzonitroxid<sup>14</sup> (**6**) und 3.37 g (31.2 mmol) **2**<sup>2)</sup> in 70 ml entgastem absol. *p*-Xylol 18 h auf 80°C (Bad), engt i. Hochvak. ein und trennt den zitronengelben, öligen Rückstand durch präparative DC mit Benzol/Essigester (95:5). Die obere Zone liefert 2.77 g (83%) **7** als farblose, feine Blättchen mit Schmp. 79.5–80°C (aus *n*-Pentan), und die untere Zone erbringt 0.220 g (8.2%) **8**, farblose Kristalle mit Schmp. 188.5–190°C (aus *n*-Pentan/Methylen-dichlorid).

b) 17.1 mg (0.106 mmol) **6**, 27.3 mg (0.101 mmol) **7** und 1.0 ml *n*-Hexan erwärmt man 96 h auf 80°C (Bad), trennt ca. ein Drittel der Lösung durch analytische DC mit *n*-Hexan/Essigester (95:5) und eluiert die Zone zwischen  $R_F = 0.07$  und 0.21. HPLC-Analyse des in *n*-Hexan gelösten Eluatrückstands zeigt **7** und **8** im 50.2:49.8-Intensitätsverhältnis mit Retentionszeiten von 2.93 bzw. 3.06 min.

7: IR (KBr): 1962 (C=C=C), 1614 (C=N), 1574, 1547 (C=C), 1049 (C-O), 883, 857  $\text{cm}^{-1}$  (1,2,4,6-tetrasubst.  $\text{C}_6\text{H}_2$ -Wagging). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 1.44$  (s; 6H, 2  $\text{CH}_3$ ), 1.67 (s; 6H, 2  $\text{CH}_3$ ), 2.16 (s; 6H, 2  $\text{CH}_3$ ), 2.26 (s; 3H, *p*- $\text{CH}_3$ ), 6.77 (s; 2H, Aromaten-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 19.58$  (q, pseudo t, X-Teil von  $\text{ABM}_3\text{X}$ ,  $^1J_{\text{MX}} = 126.6$ ,  $^3J_{\text{AX}+\text{BX}} = 6.00$  Hz; 2C, 2 *o*- $\text{CH}_3$ ), 20.23 (qq,  $^1J_{\text{CH}} = 128.5$ ,  $^3J_{\text{CH}} = 4.20$  Hz; 2C, 5- $\text{CH}_3$ ), 21.01 (qt,  $^1J_{\text{CH}} = 126.1$ ,  $^3J_{\text{CH}} = 4.60$  Hz; 1C, *p*- $\text{CH}_3$ ), 27.95 (qq,  $^1J_{\text{CH}} = 127.6$ ,  $^3J_{\text{CH}} = 3.70$  Hz; 2C, C=C=C( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>), 84.41 (sept, br.; 1C, C-5), 104.84 (sept,  $^2J_{\text{CH}} = 6.58$  Hz; 1C, C=C=C( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>), 115.03 (sept, br.; 1C, C-4), 126.74 (s, br.; 1C, *s*-C), 128.41 (d, okt,  $^1J_{\text{CH}} = 155.7$ ,  $^3J_{\text{CH}} = 5.33$  Hz; 2C, 2 *m*-C), 137.23 (q,  $^2J_{\text{CH}} = 5.93$  Hz; 2C, 2 *o*-C), 138.30 (q,  $^2J_{\text{CH}} = 5.90$  Hz; 1C, *p*-C), 154.70 (s, br.; 1C, C-3), 195.01 (sept,  $^3J_{\text{CH}} = 5.45$  Hz; 1C, C=C=C( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>). — MS (35°C):  $m/z = 269$  (56%,  $\text{M}^+$ ), 254 (100,  $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ), 239 (14,  $\text{M}^+ - 2\text{CH}_3$ ), 226 (9,  $\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{CO}$ ), 212 (69), 196 (83), 119 (17, ( $\text{CH}_3$ )<sub>3</sub> $\text{C}_6\text{H}_2^+$ ), 108 (20,  $\text{C}_8\text{H}_{12}^+$ ), 91 (45), 43 (29,  $\text{CH}_3\text{CO}^+$ ).

$\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{NO}$  (269.4) Ber. C 80.25 H 8.61 N 5.20 Gef. C 80.45 H 8.63 N 4.99

8: IR (KBr): 1613 (C=N), 1571 (C=C), 905, 893, 861, 855  $\text{cm}^{-1}$  (1,2,4,6-tetrasubst.  $\text{C}_6\text{H}_2$ -Wagging). — UV (Methanol):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 263.6 nm (4.14). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 60 MHz):  $\delta = 1.60$  (s; 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.77 (s; 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.87 (s; 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.19 (s, br.; 12H, 4 *o*- $\text{CH}_3$ ), 2.27 (s, br.; 6H, 2 *p*- $\text{CH}_3$ ), 3.00 (s; 2H,  $\text{CH}_2$ ), 5.17 (s; 1H, C=CH), 6.83 (s; 2H, Aromaten-H), 6.87 (s; 2H, Aromaten-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 19.45$ , 19.52, 19.72, 20.84, 20.96, 21.02, 26.62, 27.53, 27.70 (9C, 9  $\text{CH}_3$ ), 52.18 (t,  $^1J_{\text{CH}} = 134.9$  Hz; 1C, C-4'), 85.21 (m; 1C, C-5'), 87.19 (sept,  $^2J_{\text{CH}} = 4.50$  Hz; 1C, C-5), 126.25, 128.25, 128.67, 128.77, 136.48, 138.00, 138.21, 138.66, 138.85, 146.24 (14C, Aromaten-C, 2 Alken-C), 157.11 (t,  $^2J_{\text{CH}} = 6.08$  Hz; 1C, C-3'), 157.85 (d,  $^3J_{\text{CH}} = 7.30$  Hz; 1C, C-3). — MS (120°C):  $m/z = 430$  (57%,  $\text{M}^+$ ), 415 (48,  $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ), 387 (2,  $\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{CO}$ ), 269 (10,  $\text{M}^+ - \text{O}$ ), 254 (100), 241 (92), 228 (69), 119 (21, ( $\text{CH}_3$ )<sub>3</sub> $\text{C}_6\text{H}_2^+$ ), 91 (25), 43 (71,  $\text{CH}_3\text{CO}^+$ ).

$\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_2$  (430.6) Ber. C 78.10 H 7.96 N 6.51 Gef. C 78.30 H 7.99 N 6.43

Überführung von 7 in 5,5-Dimethyl-3-(2,4,6-trimethylphenyl)-2-isoxazolin-4-on (9): Durch eine gerührte Lösung aus 1.62 g (6.01 mmol) 7 und 110 ml *n*-Pentan leitet man bei  $-70^\circ\text{C}$  einen Ozon/Sauerstoff-Strom, läßt nach 1 h die Badtemp. innerhalb 1 h auf  $-30^\circ\text{C}$  ansteigen und rührt nach Abstellen der Gaseinleitung 1 h nach. Der ausgefallene Niederschlag wird durch Zusatz von 30 ml absol. Benzol gelöst. Nach Entgasen der Reaktionslösung i. Wasserstrahlvak. fügt man 6.0 g benzolfeuchtes Raney-Nickel hinzu, rührt 4 h unter Rückfluß, saugt bei Raumtemp. ab und wäscht gut mit Benzol nach. Umkristallisieren des Eindampfrückstands aus Methanol ergibt 1.127 g (81%) farblose Schuppen mit Schmp.  $87-88^\circ\text{C}$ . — IR (KBr): 1750, 1720 (C=O), 1611 (C=N), 1573, 1555 (C=C), 889, 863  $\text{cm}^{-1}$  (1,2,4,6-tetrasubst.  $\text{C}_6\text{H}_2$ -Wagging). — UV (Methanol):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 205.4 (4.36), 216 (sh, 4.05), 266.8 nm (3.76). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.49$  (s; 6H, 2  $\text{CH}_3$ ), 2.12 (s; 6H, 2 *o*- $\text{CH}_3$ ), 2.29 (s; 3H, *p*- $\text{CH}_3$ ), 6.93 (s; 2H, Aromaten-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 24.30$  (q, pseudo t, X-Teil von  $\text{ABM}_3\text{X}$ ,  $^1J_{\text{MX}} = 126.8$ ,  $J_{\text{AX}+\text{BX}} = 6.0$  Hz; 2C, 2 *o*- $\text{CH}_3$ ), 25.10 (qt,  $^1J_{\text{CH}} = 126.4$ ,  $^3J_{\text{CH}} = 4.55$  Hz; 1C, *p*- $\text{CH}_3$ ), 26.40 (qq,  $^1J_{\text{CH}} = 130.2$ ,  $^3J_{\text{CH}} = 4.23$  Hz; 2C, 5- $\text{CH}_3$ ), 82.42 (sept,  $^2J_{\text{CH}} = 4.38$  Hz; 1C, C-5), 120.39 (s, br.; 1C, *s*-C), 128.31 (d, okt,  $^1J_{\text{CH}} = 156.1$ ,  $^3J_{\text{CH}} = 5.33$  Hz; 2C, 2 *m*-C), 134.76 (q,  $^2J_{\text{CH}} = 5.90$  Hz; 2C, 2 *o*-C), 136.78 (q,  $^2J_{\text{CH}} = 5.90$  Hz; 1C, *p*-C), 156.68 (s, br.; 1C, C-3), 197.66 (sept,  $^3J_{\text{CH}} = 3.30$  Hz; 1C, C-4). — MS (135°C):  $m/z = 231$  (32%,  $\text{M}^+$ ), 216 (19,  $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ), 145 (92, ( $\text{CH}_3$ )<sub>3</sub> $\text{C}_6\text{H}_2\text{CN}^+$ ), 130 (100, ( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub> $\text{C}_6\text{H}_2\text{CN}^+$ ).

$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}_2$  (231.3) Ber. C 72.70 H 7.41 N 6.06 Gef. C 72.85 H 7.44 N 5.85

Umlagerung von 7 in 3,5-Dihydro-3,3,5,5,6,7,9-heptamethylnaphtho[1,2-*c*]isoxazol (14): Beim Versetzen von 0.500 g (1.86 mmol) 7 mit 3.0 ml konz. Schwefelsäure entsteht in exo-

thermer Reaktion eine braune Lösung, die nach 20 min in 40 ml Wasser eingegossen wird. Aufarbeitung der entstandenen Suspension über die Etherphase liefert 0.355 g (71%) farblose, derbe Nadeln mit Schmp. 129.5–131 °C (aus Methanol). – IR (KBr): 1595, 1552 (C=C), 880 (1,2,3,4,5-pentasubst. C<sub>6</sub>H-Wagging), 811 cm<sup>-1</sup> (R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>C=CHR<sup>3</sup>-Wagging). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.45 (s; 6H, 2 CH<sub>3</sub>), 1.55 (s; 6H, 2 CH<sub>3</sub>), 2.25 (s; 3H, CH<sub>3</sub>), 2.40 (s; 3H, CH<sub>3</sub>), 2.62 (s; 3H, CH<sub>3</sub>), 5.44 (s; 1H, CH), 6.96 (s; 1H, Aromaten-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 62.89 MHz): δ = 19.44 (q, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 126.4 Hz; 1 C, 6-CH<sub>3</sub>), 21.58 (qd, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 126.1, <sup>3</sup>J<sub>CH</sub> = 4.22 Hz; 1 C, 7-CH<sub>3</sub>), 25.13 (qd, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 128.3, <sup>3</sup>J<sub>CH</sub> = 6.32 Hz; 1 C, 9-CH<sub>3</sub>), 27.73 (qq, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 127.4, <sup>3</sup>J<sub>CH</sub> = 3.63 Hz; 2 C, 5-CH<sub>3</sub>), 29.11 (qq, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 127.9, <sup>3</sup>J<sub>CH</sub> = 4.06 Hz; 2 C, 3-CH<sub>3</sub>), 39.59 (sept, <sup>2</sup>J<sub>CH</sub> = 4.19 Hz; 1 C, C-5), 82.24 (sept, <sup>2</sup>J<sub>CH</sub> = 3.90 Hz; 1 C, C-3), 120.94 (s, br.; 1 C, C-3a?), 132.24 (d, sept, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 157.3, <sup>3</sup>J<sub>CH</sub> = 5.10 Hz; 1 C, C-4 oder C-8), 132.48 (s, br.; 1 C, C-9a?), 133.06 (d, sept, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 160.1, <sup>3</sup>J<sub>CH</sub> = 5.30 Hz; 1 C, C-8 oder C-4), 135.96 (q, <sup>2</sup>J<sub>CH</sub> = 6.00 Hz; 1 C, C-6), 139.65 (m; 1 C, C-9 oder C-7), 140.12 (q, <sup>2</sup>J<sub>CH</sub> = 5.82 Hz; 1 C, C-7 oder C-9), 143.45 (s, br.; 1 C, C-5a), 153.50 (d, <sup>3</sup>J<sub>CH</sub> = 7.15 Hz; 1 C, C-9b). – MS (180 °C): *m/z* = 269 (25%, M<sup>+</sup>), 254 (100, M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>), 239 (11, M<sup>+</sup> – 2 CH<sub>3</sub>).

C<sub>18</sub>H<sub>23</sub>NO (269.4) Ber. C 80.25 H 8.61 N 5.20 Gef. C 80.23 H 8.65 N 4.92

5,5-Diphenyl-4-(3,3,3-trifluor-2-trifluormethyl-1-propylenid)-3-(2,4,6-trimethylphenyl)-2-isoxazolin (15): Nach 47stdg. Erwärmen von 0.403 g (2.50 mmol) **6**<sup>14)</sup> und 1.50 g (4.41 mmol) **4**<sup>10–13)</sup> in 45 ml absol. Toluol auf 80 °C (Bad) ist durch analytische DC kein **6** mehr nachweisbar. Man engt i. Vak. ein, trennt überschüssiges **4** durch SC mit *n*-Hexan ab und eluiert anschließend mit Benzol. Der Eindampfrückstand der Benzolphase ergibt nach Reinigung durch DC unter Verwendung von Benzol als Fließmittel 0.886 g (71%) farblose, derbe Kristalle mit Schmp. 83–84 °C (aus *n*-Hexan). – IR (KBr): 1980 (C=C=C), 1606, 1595 (C=C), 1213, 1172 (CF), 888 (1,2,4,6-tetrasubst. C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-Wagging), 761, 741, 710, 699 cm<sup>-1</sup> (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Wagging). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 60 MHz): δ = 2.08 (s; 6H, 2 CH<sub>3</sub>), 2.24 (s; 3H, CH<sub>3</sub>), 6.81 (s; 2H, Aromaten-H), 7.35 (mc; 10H, 2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). – <sup>19</sup>F-NMR (CCl<sub>3</sub>F als externer Standard): δ = –59.67 (s; 2 CF<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 18.95 (2 C, 2 *o*-CH<sub>3</sub>), 21.00 (1 C, *p*-CH<sub>3</sub>), 96.34 (1 C, C-5), 101.92 (sept, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 38.43 Hz; 1 C, C=C=C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 119.67 (q, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 276.0 Hz; 2 C, 2 CF<sub>3</sub>), 122.29 (1 C, C-4), 126.25 (1 C, Aromaten-C), 126.59 (4 C, Aromaten-C), 128.37 (2 C, Aromaten-C), 128.68 (4 C, Aromaten-C), 128.96 (2 C, Aromaten-C), 137.14 (2 C, Aromaten-C), 139.79 (2 C, Aromaten-C), 139.98 (1 C, Aromaten-C), 151.03 (1 C, C-3), 200.66 (sept, <sup>3</sup>J<sub>CF</sub> = 3.10 Hz; 1 C, C=C=C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). – MS (76 °C): *m/z* = 501 (66%, M<sup>+</sup>), 500 (60), 432 (26, M<sup>+</sup> – CF<sub>3</sub>), 424 (42, M<sup>+</sup> – C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 355 (56), 340 (13, C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>F<sub>6</sub><sup>+</sup>), 250 (39), 178 (46), 145 (26, C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>CN<sup>+</sup>), 130 (24, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>CN<sup>+</sup>), 119 (33, C<sub>9</sub>H<sub>11</sub><sup>+</sup>), 105 (100), 91 (53), 77 (83), 69 (3, CF<sub>3</sub>), 50 (16, CF<sub>2</sub><sup>+</sup>).

C<sub>28</sub>H<sub>21</sub>F<sub>6</sub>NO (501.5) Ber. C 67.06 H 4.22 F 22.73 N 2.79

Gef. C 67.18 H 4.20 F 22.60 N 2.66

Überführung von **15** in 1-[5,5-Diphenyl-3-(2,4,6-trimethylphenyl)-3-isoxazolin-4-yl]-3,3,3-trifluor-2-(trifluormethyl)propan-1-on (**16**) und 1-[5,5-Diphenyl-3-(2,4,6-trimethylphenyl)-2-isoxazolin-4-yliden]-3,3,3-trifluor-2-(trifluormethyl)-1-propanol (**17**): 0.190 g (0.379 mmol) **15** und 2.0 ml konz. Schwefelsäure rührt man 15 min bei Raumtemp., gießt die rotbraune Lösung in 30 ml Eis enthaltendes Wasser und arbeitet über die Etherphase (Waschen mit Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser) auf. Man erhält 0.172 g (87%) farblosen, festen Eindampfrückstand, der laut NMR-Spektrum aus einem durch Kristallisation nicht trennbaren Gemisch von **16** und **17** im 67:33-Verhältnis besteht. Die Trennung durch SC mit *n*-Hexan/Essigester (90:10) ergibt lediglich 44.0 mg (22%) **17** als farblose Nadeln mit Schmp. 143–144 °C (aus *n*-Hexan), während **16** am Trägermaterial Kieselgel Zersetzung erleidet.

**16** (Gemisch): IR (KBr): 3275 (NH), 1692 (C=C), 1646  $\text{cm}^{-1}$  (vinyloge Amid I); intensive Bande bei 1283  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.87$  (s; 6H, 2 *o*-CH<sub>3</sub>), 2.21 (s; 3H, *p*-CH<sub>3</sub>), 3.91 (sept,  $^3J_{\text{HF}} = 7.65$  Hz; 1H, CH(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 6.76 (s; 2H, Aromaten-H), 7.25–7.52 (m; 10H, 2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), NH ist nicht eindeutig lokalisierbar. —  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -63.00$  (d,  $^3J_{\text{HF}} = 7.65$  Hz; 6F, CH(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

**17**: IR (KBr): 3640–3140 (OH), 1613 (C=N), 1601 (C=C), 883, 862, 851 (1,2,4,6-tetrasubst. C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-Wagging), 752, 731, 719, 703  $\text{cm}^{-1}$  (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Wagging); intensive Banden bei 1277, 1220, 1206, 1137, 1099  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 1.77$  (s; 6H, 2 *o*-CH<sub>3</sub>), 2.26 (s; 3H, *p*-CH<sub>3</sub>), 2.66 (s; 1H, OH, mit D<sub>2</sub>O austauschbar), 3.26 (sept,  $^3J_{\text{HF}} = 7.73$  Hz; 1H, CH(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 6.74 (s; 2H, Aromaten-H), 7.08–7.37 (m; 10H, 2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). —  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = -64.10$  (d,  $^3J_{\text{HF}} = 7.73$  Hz; 6F, CH(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). — MS (80°C): *m/z* = 519 (2.6%, M<sup>+</sup>), 501 (55, M<sup>+</sup> – H<sub>2</sub>O), 500 (42, M<sup>+</sup> – F), 442 (2, M<sup>+</sup> – C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 322 (39), 119 (8, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub><sup>+</sup>), 105 (10, C<sub>8</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>), 77 (62), 69 (3, CF<sub>3</sub><sup>+</sup>), 51 (5, C<sub>4</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>).

C<sub>28</sub>H<sub>23</sub>F<sub>6</sub>NO<sub>2</sub> Ber. 519.1633 Gef. 519.1631 (MS)

- <sup>1)</sup> Übersichten: <sup>1a)</sup> J. J. Tufariello, in: A. Padwa (Hrsg.), 1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry, Vol. 2, S. 83, J. Wiley & Sons, New York 1984. — <sup>1b)</sup> P. Caramella und P. Grünanger, *ibid.* Vol. 1, S. 291. — <sup>1c)</sup> K. N. Houk und K. Yamaguchi, *ibid.* Vol. 2, S. 407.
- <sup>2)</sup> H. Gotthardt und R. Jung, *Chem. Ber.* **118**, 3438 (1985).
- <sup>3)</sup> K. N. Houk, J. Sims, C. R. Watts und L. J. Luskus, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 7301 (1973).
- <sup>4)</sup> K. N. Houk, J. Sims, R. E. Duke jr., R. W. Strozier und J. K. George, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 7287 (1973).
- <sup>5)</sup> M. J. S. Dewar und W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 4899, 4907 (1977).
- <sup>6)</sup> M. J. S. Dewar, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 209 (1984).
- <sup>7)</sup> I. Fleming, *Grenzorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen*, S. 32, Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1979.
- <sup>8)</sup> E. Beckmann, *Liebigs Ann. Chem.* **365**, 201 (1909).
- <sup>9)</sup> J. Bjørqo, D. R. Boyd, D. C. Neill und W. B. Jennings, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1977**, 254.
- <sup>10)</sup> F. Ramirez, N. B. Desai, B. Hansen und N. Mc Kelvie, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 3539 (1961).
- <sup>11)</sup> J. S. Driscoll, D. W. Grisley jr., J. V. Pustinger, J. E. Harris und C. N. Matthews, *J. Org. Chem.* **29**, 2427 (1964).
- <sup>12)</sup> G. H. Birum und C. N. Matthews, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 4198 (1966); *J. Org. Chem.* **32**, 3554 (1967).
- <sup>13)</sup> H. Bickel, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **22**, 1537 (1889).
- <sup>14)</sup> C. Grundmann und J. M. Dean, *J. Org. Chem.* **30**, 2809 (1965).

[144/85]