

Die Oxidation von Enol-Nitronen

Hans Günter Aurich*, Otto Bubenheim¹⁾ und Michael Schmidt²⁾

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

Eingegangen am 21. März 1986

Die Nitrone **8**, **9** und **10b** wurden durch Umsetzung der entsprechenden Hydroxymethylenverbindungen mit den Hydroxylaminen dargestellt. Wie ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren zeigen, liegen sie mit Ausnahme von **9a** in der Enol-Nitron-Form **B** vor. Oxidation dieser Nitrone ergibt Vinylaminyloxid-Radikale als Zwischenstufen, von denen einige ESR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnten (**11b**, **12a, b** und **3b**, R¹ = t-Bu, R²–R³ = –[CH₂]₄–). Die Radikale dimerisieren entweder unter β-C,β-C- oder β-C,O-Verknüpfung. So wurden nach Oxidation von **9b** und **c** die einfachen C,C-verknüpften Dimeren **15b** und **c** isoliert. Während **15c** nur in der *dl*-Form entstanden war, hatten sich von **15b** *dl*- und *meso*-Form (2:1) gebildet. Oxidation von **8b** ergab jedoch **14**, das durch C,C-Verknüpfung und nachfolgende intramolekulare Cycloaddition entstanden ist. Das Dimere **13** wird dagegen durch C,O-Verknüpfung mit nachfolgender intramolekularer 1,3-dipolarer Cycloaddition gebildet. Die Oxidation von **10a** ergibt ein analoges Dehydrodimeres.

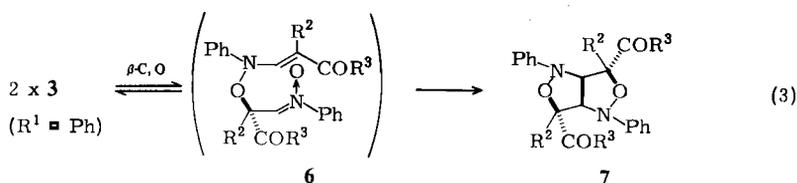
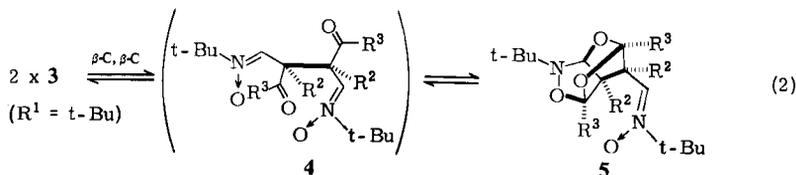
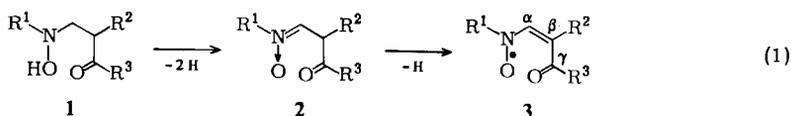
Oxidation of Enol Nitrones

The nitrones **8**, **9**, and **10b** have been prepared by reaction of the corresponding hydroxymethylene compounds with hydroxylamines. With the exception of **9a** they exist in the enol nitron form **B** as was indicated by their ¹H and ¹³C NMR data. Vinylaminyloxides are formed as intermediates by oxidation of these nitrones. These short living radicals could be detected by ESR spectroscopy in some cases (**11b**, **12a, b**, and **3b**, R¹ = t-Bu, R²–R³ = –[CH₂]₄–). They dimerize either by β-C,β-C- or β-C,O-bond formation. Thus simple C,C-bonded dimers **15b** and **c** were isolated from oxidation of **9b** and **c**, respectively. Whereas **15c** exists exclusively in the *dl* form, **15b** arises as a mixture of *dl* and *meso* form (2:1). Oxidation of **8b**, however, yields **14** which arises from the C,C-bonded dimer by subsequent intramolecular cycloadditions. On the other hand, the dimer **13** is formed by C,O-bonding followed by an intramolecular 1,3-dipolar cycloaddition. Oxidation of **10a** affords an analogous dehydrodimer.

Durch Oxidation der Hydroxylamine **1** erhielten wir über die Zwischenstufe der Nitrone **2** die Vinylaminyloxide **3**. Mit R²,R³ = Ph entstanden polycyclische Dimere **5**³⁾ und **7**⁴⁾ der Radikale **3**. Ihre Bildung erfolgt durch intramolekulare Cycloaddition der primär gebildeten, nicht isolierbaren C,C- bzw. C,O-verknüpften Dimeren **4** und **6**. Verbindungen mit R² = Me reagieren analog⁵⁾.

Sowohl für die (3 + 2 + 2)-Cycloaddition **4**→**5** als auch für die (3 + 2)-Cycloaddition **6**→**7** ist eine ausreichende Flexibilität der beteiligten Gruppen innerhalb des Moleküls erforderlich. Es war daher zu erwarten, daß durch eine

formale Verknüpfung von R^2 und R^3 die Flexibilität so weit eingeschränkt werden würde, daß eventuell die einfach verknüpften Dimeren des Typs **4** oder **6** isoliert werden könnten. Wir haben daher von Tetralon ($n = 2$) und Indanon ($n = 1$) abgeleitete Nitrone **8** und **9** dargestellt, zu den entsprechenden Vinylaminyloxiden **11** und **12** oxidiert und deren Reaktionsprodukte untersucht. Thesing et al.⁶⁾ hatten bei der Oxidation eines vom Cyclohexanon abgeleiteten Hydroxylamins **1** ($R^1 = \text{Ph}$, $R^2 - R^3 = -[\text{CH}_2]_4-$) mit einem Überschuß an Kalium-hexacyanoferrat(III) ein Dehydrodimeres des entsprechenden Nitrons **2** erhalten, dessen Struktur unklar war. Da wir vermuteten, es könne sich dabei um ein Dimeres des Vinylaminyloxids **3** handeln, haben wir auch dieses System mit in unsere Untersuchungen einbezogen.

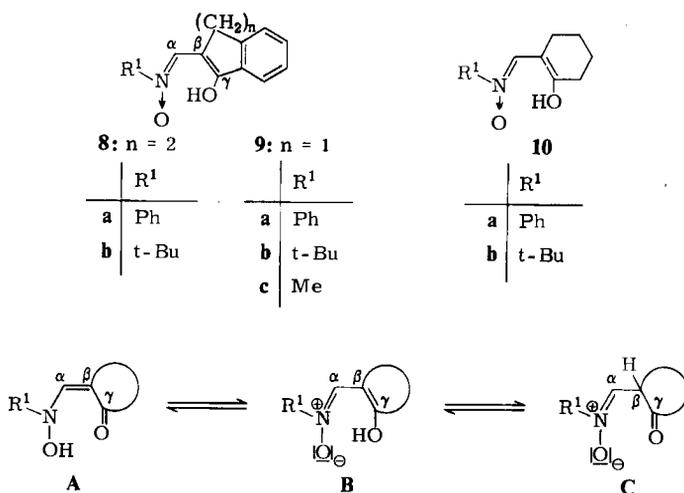


A. Darstellung und Struktur der Ausgangsverbindungen

Die Nitrone **8**, **9** und **10b** wurden durch Umsetzung der 2-Hydroxymethylenverbindungen von 1-Tetralon⁷⁾, 1-Indanon⁷⁾ und Cyclohexanon⁸⁾ mit den entsprechenden Hydroxylaminen dargestellt. Grundsätzlich können **8**–**10** in den drei tautomeren Formen **A**, **B** und **C** vorliegen. Wie die NMR-Daten (Tab. 1) zeigen, bevorzugen die Verbindungen in Lösung (Chloroform) mit Ausnahme von **9a** die Enol-Nitron-Form **B**. **C** kann auf Grund der ¹H-NMR-Signale der OH-Gruppe ausgeschlossen werden, die durch intramolekulare Wasserstoffbrücken stark tiefelfverschoben sind. Die ¹³C-NMR-Signale zwischen 164.2 und 173.5 ppm für das γ -C-Atom sind nicht mit einer Ketogruppe wie in **A** im Einklang, auch wenn diese als intramolekularer Wasserstoffbrücken-Acceptor fungiert⁹⁾. Die Nitrongruppierung in **8b**, **9b** und **10b** wird außerdem durch die Signale der tertiären C-Atome der *tert*-Butylgruppen bei 66.3–67.2 ppm belegt¹⁰⁾.

Das ¹³C-NMR-Spektrum von **9a** konnte wegen geringer Löslichkeit nur in [D₅]Pyridin aufgenommen werden, so daß seine Signale im Bereich zwischen 110 und 150 ppm teilweise von denen des Lösungsmittels überdeckt werden. Ein cha-

rakteristisches Signal der Carbonylgruppe bei 192.8 ppm weist hier auf das Vorliegen der Keto-Hydroxyenamin-Form **A** hin.



Tab. 1. Charakteristische ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale der Verbindungen **8**–**10** in CDCl_3 (δ -Werte, bezogen auf TMS, J in Hz)

	^1H -NMR		$\alpha\text{-C}$	^{13}C -NMR		
	$\alpha\text{-CH}$	OH		$\beta\text{-C}$	$\gamma\text{-C}$	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$
8a	7.97	14.60	141.3 (d, 169)	101.5	173.5	—
8b	7.83	13.96	139.2 (d, 170)	98.7	164.2	67.2
9b^{a)}	^{b)}	15.50	134.5 (d, 169)	101.3	172.9	66.3
9c	7.02	15.58	138.8 (d, 170)	101.2	171.4	—
10b	6.98	13.40	139.6 (d, 169)	97.9	169.9	66.9
9a^{c)}	7.29	15.58	^{d)}	106.5	192.8	—

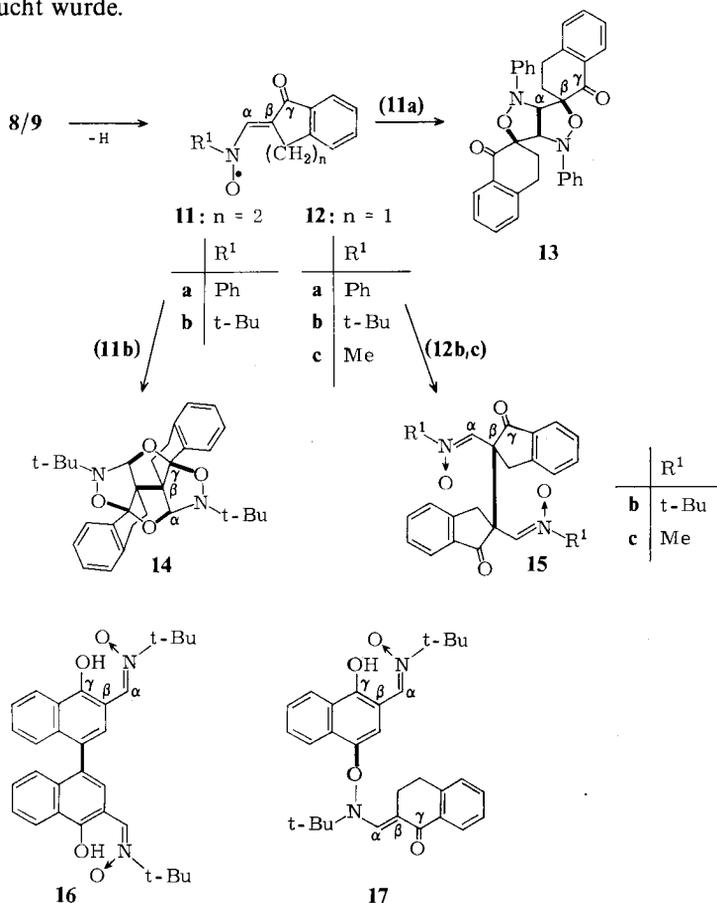
^{a)} Lit.¹²⁾. — ^{b)} Überlagert von den Signalen der Aromatenprotonen. — ^{c)} ^{13}C -NMR-Spektrum in $[\text{D}_5]\text{Pyridin}$. — ^{d)} Überlagert von den Signalen des $[\text{D}_5]\text{Pyridin}$.

B. Die Struktur der Oxidationsprodukte

Bei der Oxidation der Nitrone **8b**, **9a,b** und **2b** ($R^1 = \text{t-Bu}$, $R^2-R^3 = -[\text{CH}_2]_4-$) mit Bleidioxid konnten die Vinylaminyloxide **11b**, **12a,b** und **3b** ($R^1 = \text{t-Bu}$, $R^2-R^3 = -[\text{CH}_2]_4-$) ESR-spektroskopisch nachgewiesen werden (s. Tab. 2); sie sind jedoch nur wenige Minuten beständig. Der direkte Nachweis von **11a**, **12c** und **3a** ($R^1 = \text{Ph}$, $R^2-R^3 = -[\text{CH}_2]_4-$) gelang nicht, hier konnten nur die Signale von nicht identifizierten Folgeradikalen aufgenommen werden.

Die Aufarbeitung der im präparativen Maßstab durchgeführten Oxidationsreaktionen führte zur Isolierung recht unterschiedlicher Produkte. So entstand bei der Oxidation von **8a** die Verbindung **13**, das bicyclische Dimere von **11a**, in 67% Ausbeute. Das von Thesing et al.⁶⁾ erhaltene Dehydromere von **2a** ($R^1 = \text{Ph}$,

$R^2-R^3 = -[CH_2]_4-$ weist die gleiche Grundstruktur auf (**7a**, $R^2-R^3 = -[CH_2]_4-$). Die Struktur dieser beiden Verbindungen ergibt sich aus einem Vergleich der NMR-Daten (Tab. 3) mit denen bereits bekannter Verbindungen dieses Typs⁴). Im Gegensatz zu **8a** lieferte **8b** als Hauptprodukt in 43% Ausbeute Verbindung **14**. Ihre Struktur läßt sich ebenfalls durch Vergleich der NMR-Daten mit einer bereits beschriebenen Verbindung mit dem gleichen tetracyclischen Grundgerüst ableiten³). Daneben wurden in 11% bzw. 21% Ausbeute noch die Produkte **16** und **17** isoliert, die durch weitere Oxidation des Tetralon-Gerüsts zum Naphtholsystem und dessen oxidative Kupplung entstanden sind. Die Strukturzuordnung von **17** muß mit Vorbehalt erfolgen, da eines der ¹³C-NMR-Signale wahrscheinlich infolge von Überlagerungen im Aromatenbereich nicht ermittelt werden konnte. Die Oxidation von **2b** ($R^1 = t\text{-Bu}$, $R^2-R^3 = -[CH_2]_4-$) führte zu einem aus vielen Komponenten bestehenden Produktgemisch, das nicht weiter untersucht wurde.



Aus **9b** und **c** wurden die einfachen C,C-verknüpften Dimeren von **12**, die Verbindungen **15b** und **c** gebildet. Während **15c** als einheitliche Substanz isoliert

wurde, fiel **15b** als Gemisch von *dl*- und *meso*-Form an. Im Unterschied zu **9b** und **c** ergab die Oxidation von **9a** ein Dehydromeres von **12a**, dessen Struktur noch nicht ermittelt werden konnte. Ein entsprechendes Dehydromeres von **12c** entstand auch, wenn die Oxidation von **9c** mit einem großen Überschuß an Bleidioxid durchgeführt wurde. Dagegen wurde mit **9b** auch mit einem Überschuß an Bleidioxid nur **15b** erhalten.

Tab. 2. Kopplungskonstanten [Gauß] der Vinylaminyloxide in Chloroform

	a^H	$a_{\alpha-C}^H$	$a_{CH_2}^H$
11b	7.62	2.9	11.81 (1H); 10.65 (1H)
12a ^{a)}	7.85	2.5	11.3 (1H); 4.25 (1H)
12b ¹²⁾	7.55	2.3	10.3 (2H)
3b	7.8	2.8	14.5 (2H); 0.6 (2H)

^{a)} $a^H = 1.6$ (3H; *o*- und *p*-H von C_6H_5); $a^H = 0.95$ (2H; *m*-H von C_6H_5).

Tab. 3. Charakteristische ^{13}C - und 1H -NMR-Signale der Oxidationsprodukte **7a** ($R^2-R^3 = -[CH_2]_4-$) und **13**–**17** in $CDCl_3$ (δ -Werte, bezogen auf TMS, J in Hz)

	$\alpha-C(d, J_{CH})$	^{13}C -NMR $\beta-C$	$\gamma-C$	$C(CH_3)_3$	1H -NMR $\alpha-CH$
13	76.0 (150)	85.8	193.5	—	5.78
7a ^{a)}	70.4 (149)	88.7	208.6	—	5.70
14	104.0 (168)	69.7	111.7	56.8	5.18
15b-dl ^{b)}	133.3 (187)	54.3	203.5	69.2	8.01
15b-meso ^{c)}	130.8 (^{d)})	55.6	202.6	69.2	6.41
15c	138.0 (185)	54.9	202.9	—	7.89
16	138.2 (180)	109.3	159.0	69.8	7.83
17	138.6 (174)	108.6	159.5	69.8	7.48
	136.2 (176)	^{e)}	196.0	57.3	7.40

^{a)} $R^2-R^3 = -[CH_2]_4-$. — ^{b)} ^{13}C -NMR bei 243 K. — ^{c)} ^{13}C -NMR bei 233 K. — ^{d)} Kopplungskonstante nicht bestimmt. — ^{e)} Eines der ^{13}C -Signale war nicht zu ermitteln.

C. Untersuchung des Diastereomerenpaares **15b**

Die als Diastereomerenpaar (Verhältnis etwa 2:1) gebildete Verbindung **15b** konnte durch Umkristallisation aus Methanol oder säulenchromatographisch getrennt werden. In Lösung stellt sich bei Raumtemperatur wieder langsam ein Gleichgewicht zwischen den beiden Formen ein. Diese Isomerisierung erfolgt offensichtlich unter Homolyse der zentralen Bindung. Trotzdem konnte das dabei zu erwartende Radikal **12b** unter diesen Bedingungen nicht nachgewiesen werden, was wohl auf seine zu geringe Konzentration zurückzuführen ist. Dagegen gelingt bei etwa 50°C der direkte Nachweis der Radikalbildung aus **15b** in verschiedenen Lösungsmitteln. Jedoch wird nicht das Vinylaminyloxid **12b**, sondern ein aus ihm entstandenes Folgeradikal ($a^N \approx 12.5$ G; $a^H \approx 2.5$ G) nachgewiesen, was infolge der geringen Beständigkeit von **12b** nicht verwunderlich ist.

Während sich die ^{13}C -NMR-Spektren der beiden Formen von **15b** nur durch die Lage des Nitron-C-Signals etwas voneinander unterscheiden (Tab. 3), findet man in den ^1H -NMR-Spektren erhebliche Unterschiede. Mit Hilfe von Tris-[3-[hydroxy(trifluormethyl)methylen]-*d*-campherato]europium(III)¹³ erfolgte die Charakterisierung der beiden Formen als *dl*- bzw. *meso*-Form. In Gegenwart dieses chiralen Verschiebungsreagenzes zeigt die *dl*-Form eine deutliche Aufspaltung des Signals der *tert*-Butylprotonen und des Signals des Nitron-Protons, während die entsprechenden Signale der *meso*-Form nicht aufgespalten wurden. Die starke Verschiebung dieser beiden Signale nach höherem Feld für die *meso*-Form (Tab. 4) deutet darauf hin, daß für diese Form die *anti*-Konformation (Abb. 1) am günstigsten ist. In dieser befinden sich die beiden Nitrongruppen jeweils über dem Zentrum des Indanon-Teils der anderen Molekülhälfte, wo sie dem Ringstromeffekt des Benzolkerns ausgesetzt sind (Abb. 1). Im Falle der *dl*-Form müßte die *anti*-Konformation dagegen wegen der Dipol-Dipol-Abstoßung der beiden benachbarten Carbonylgruppen gegenüber den beiden *gauche*-Konformationen benachteiligt sein, so daß die Anisotropiewirkung der Benzolkerne auf die Nitrongruppen hier entfällt. Wie die ^1H -NMR-Daten zeigen, liegt **15c** in der *dl*-Form vor.

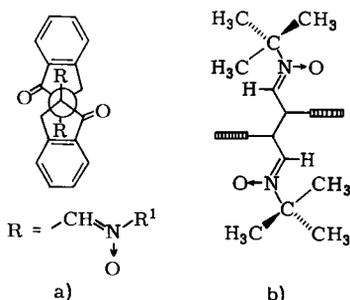


Abb. 1. *anti*-Konformation der *meso*-Form von **15b**. a) Aufsicht; b) Seitenansicht

Tab. 4. Gegenüberstellung charakteristischer ^1H -NMR-Daten von **15b-dl**- und *-meso*-Form und **15c-dl** in CDCl_3 (δ -Werte, bezogen auf TMS, *J* in Hz)

	15b-dl	15b-meso	15c-dl
$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	1.49	1.16	—
CH_2	2.58; 3.07	3.30; 4.15	2.65; 3.21
$\alpha\text{-CH}$	8.01	6.41	7.89
Aromaten-H	7.14 (d); 7.80 (d) 7.36 (t); 7.49 (t)	7.38; 7.49 7.80; 7.82 ^{a)}	7.18 (d); 7.81 (d) 7.40 (t); 7.55 (t)

^{a)} Diese Signale sind stark verbreitert, so daß ihre Multiplizität nicht eindeutig zu erkennen ist.

D. Diskussion der Ergebnisse

Wie aus den Untersuchungen hervorgeht, sind die Vinylaminyloxide, bei denen β - und γ -C-Atom in einen Sechsering eingebaut sind (Tetralon oder Cyclohexanon),

noch flexibel genug, um bei ihrer Dimerisierung durch intramolekulare Cycloadditionen polycyclische Verbindungen zu bilden. In Übereinstimmung mit unseren bisherigen Ergebnissen^{3,4)} beobachtet man auch hier, daß die Dimerisierung des *N*-phenylsubstituierten Vinylaminyloxids **11a** mit einer β -C,O-Verknüpfung beginnt (3), der sich eine 1,3-dipolare Cycloaddition zu **13** anschließt. Dagegen ergibt das *N*-*tert*-butylsubstituierte Vinylaminyloxid **11b** ein Dimeres **14**, bei dem beide β -C-Atome miteinander verknüpft sind. Seine Bildung sollte daher mit einer β -C, β -C-Verknüpfung (2) beginnen. Ob dann zunächst ein zu **5** analoges tricyclisches Produkt gebildet wird, das sich unter den Reaktionsbedingungen zu **14** umlagert, oder ob das C,C-verknüpfte Dimere gar durch eine (3 + 2 + 3 + 2)-Cycloaddition direkt in **14** übergeht, läßt sich nicht entscheiden.

Im Gegensatz zu den Radikalen **11** ist in den Vinylaminyloxiden, bei denen β - und γ -C-Atom in den Indanonring eingebaut sind, die Flexibilität für die Bildung polycyclischer Dimerer nicht mehr groß genug. Während hier das *N*-phenylsubstituierte Radikal **12a** durch weitere Oxidation eine Ausweichreaktion erfährt, bilden die *N*-alkylsubstituierten Radikale **12b** und **c** durch β -C, β -C-Verknüpfung die einfachen Dimeren **15***). Das zeigt, daß hier mit $R^1 = \text{Alkyl}$ das C,C-verknüpfte Dimere gegenüber dem C,O-verknüpften Dimeren thermodynamisch begünstigt ist. Geht man davon aus, daß ein *N*-Phenylrest im Vergleich zu einem *N*-Alkylrest eine Nitrongruppierung weniger stabilisiert¹¹⁾, dagegen eine Oxyenamingruppierung wie in **6** stabilisiert, so besteht Grund zu der Annahme, daß in der unterschiedlichen Stabilisierung von **4** und **6** durch *tert*-Butylgruppe bzw. Phenylgruppe einer der Faktoren liegt, der für die unterschiedliche Reaktionsweise der beiden Typen von Vinylaminyloxiden verantwortlich ist.

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

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte (unkorrigiert): 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 T60 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.

Darstellung der Nitrone 8–10: Ein Gemisch aus äquimolaren Mengen (jeweils 10 bis 20 mmol) an 2-(Hydroxymethylen)-1-tetralon⁷⁾, 2-(Hydroxymethylen)-1-indanon⁷⁾ bzw. 2-(Hydroxymethylen)cyclohexanon⁸⁾ und *N*-Phenyl-, *N*-*tert*-Butyl- oder *N*-Methylhydroxylamin sowie wasserfreiem Magnesiumsulfat in 100 ml Dichlormethan wird 4 h unter N₂ gerührt. Man filtriert, destilliert das Lösungsmittel ab und kristallisiert aus Diethylether um.

* *Anmerkung bei der Korrektur (21.7.1986)*: Für **12a** gilt dies nur insofern, als die Oxidation an der Methylengruppe leichter abläuft als die Dimerisierung analog zu (3). Wird die Oxidation der Methylengruppe durch Substitution blockiert, so erhält man tatsächlich das nach (3) gebildete Produkt (**7**, $R^2 - R^3 = -C(CH_3)_2 - C_6H_4 -$, $R^1 = 4-t-Bu-C_6H_4$ statt Ph (H. G. Aurich und M. Franzke, unveröffentlichte Versuche).

N-[*(3,4-Dihydro-1-hydroxy-2-naphthyl)methylen*]*phenylamin-N-oxid* (**8a**): Ausb. 69%, gelber Feststoff vom Schmp. 78–79°C. — ¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ = 2.63 (m; 2H, CH₂), 2.92 (m; 2H, CH₂), 7.19–7.21 (s; 1H, Aromaten-H), 7.29–7.63 (m; 8H, Aromaten-H), 7.97 (s; 1H, CH=N(O)–), 14.60 (s; 1H, OH). — ¹³C-NMR (CDCl₃; 25 MHz): δ = 27.7 (t, *J* = 123 Hz; CH₂), 29.0 (t, *J* = 134 Hz; CH₂), 101.5 (s; β-C), 141.3 (d, *J* = 169 Hz; α-C), 173.5 (s; γ-C), 7 d von Aromaten-C: 119.6–131.0, 3 s von Aromaten-C: 133.7, 140.7, 143.6. — MS (EI): *m/z* = 265 (M⁺, 22%).

C₁₇H₁₅NO₂ (265.3) Ber. C 76.96 H 5.70 N 5.28 Gef. C 76.69 H 5.76 N 5.16

N-[*(3,4-Dihydro-1-hydroxy-2-naphthyl)methylen*]*tert-butylamin-N-oxid* (**8b**): Ausb. 73%, gelber Feststoff vom Schmp. 79–80°C. — ¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ = 1.55 (s; 9H, C(CH₃)₃), 2.44 (m; 2H, CH₂), 2.83 (m; 2H, CH₂), 7.12–7.24 (m; 2H, Aromaten-H), 7.26–7.30 (m; 2H, Aromaten-H), 7.83 (s; 1H, CH=N(O)–), 13.96 (s; 1H, OH). — ¹³C-NMR (CDCl₃; 25 MHz): δ = 26.9 (t, *J* = 124 Hz; CH₂), 28.2 (q, *J* = 128 Hz; C(CH₃)₃), 28.8 (t, *J* = 124 Hz; CH₂), 67.2 (s; C(CH₃)₃), 98.7 (s; β-C), 139.2 (d, *J* = 170 Hz; α-C), 164.2 (s; γ-C), 4 d von Aromaten-C: 125.0–129.5, 2 s von Aromaten-C: 133.4, 138.9. — MS (EI): *m/z* = 245 (M⁺, 41%).

C₁₅H₁₉NO₂ (245.3) Ber. C 73.44 H 7.81 N 5.71 Gef. C 73.17 H 7.77 N 5.64

N-[*(3-Hydroxy-2-indenyl)methylen*]*phenylamin-N-oxid*¹⁴⁾ (**9a**): ¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ = 3.67 (s; 2H, CH₂), 7.29 (s; 1H, CH=N(O)–), 7.39–7.60 (m; 8H, Aromaten-H), 7.79 (s; 1H, Aromaten-H), 15.58 (s; 1H, OH). — ¹³C-NMR ([D₅]Pyridin; 25 MHz): δ = 32.7 (t, *J* = 137 Hz; CH₂), 106.5 (s; β-C), 192.8 (s; γ-C), weitere Signale konnten wegen Überlagerung von Lösungsmittelsignalen nicht ermittelt werden.

N-[*(3-Hydroxy-2-indenyl)methylen*]*methylamin-N-oxid* (**9c**): Ausb. 41%, gelber Feststoff vom Schmp. 119–120°C. — ¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ = 3.45 (s; 2H, CH₂), 3.67 (s; 3H, CH₃), 7.02 (s; 1H, CH=N(O)–), 7.36–7.39 und 7.40–7.42 (m; 4H, Aromaten-H), 15.58 (s; 1H, OH). — ¹³C-NMR (CDCl₃; 25 MHz): δ = 34.0 (t, *J* = 131 Hz; CH₂), 48.4 (q, *J* = 140 Hz; CH₃), 101.2 (s; β-C), 138.8 (d, *J* = 170 Hz; α-C), 171.4 (s; γ-C), 4 d von Aromaten-C: 120.8–128.7, 2 s von Aromaten-C: 139.4, 145.3. — MS (EI): *m/z* = 189 (M⁺, 22%).

C₁₁H₁₁NO₂ (189.2) Ber. C 69.83 H 5.86 N 7.40 Gef. C 69.50 H 5.89 N 7.29

N-[*(2-Hydroxy-1-cyclohexen-1-yl)methylen*]*tert-butylamin-N-oxid* (**10b**): Ausb. 81%, farbloser Feststoff vom Schmp. 64–65°C. — ¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ = 1.52 (s; 9H, C(CH₃)₃), 1.60–2.30 (m; 8H, CH₂), 6.98 (s; 1H, CH=N(O)–), 13.40 (s; 1H, OH). — ¹³C-NMR (CDCl₃; 25 MHz): δ = 22.1 (t, *J* = 123 Hz; CH₂), 22.7 (t, *J* = 133 Hz; CH₂), 27.6 (t, *J* = 129 Hz; CH₂), 27.9 (q, *J* = 128 Hz; C(CH₃)₃), 31.6 (t, *J* = 126 Hz; CH₂), 66.9 (s; C(CH₃)₃), 97.9 (s; β-C), 139.6 (d, *J* = 169 Hz; α-C), 169.9 (s; γ-C). — MS (EI): *m/z* = 197 (M⁺, 38%).

C₁₁H₁₉NO₂ (197.3) Ber. C 66.97 H 9.71 N 7.10 Gef. C 66.74 H 9.59 N 7.08

3a',6a'-Dihydro-1',4'-diphenyldispiro[cyclohexan-1,3' (1'H)-isoxazolo[3,4-c]isoxazol-6' (4'H),1'-cyclohexan]-2,2'-dion (**7a**, R²–R³ = –[CH₂]₄–): Die von Thesing⁶⁾ beschriebene Verbindung mit der Summenformel C₂₆H₂₈N₂O₄ wurde durch Oxidation des Nitrons **2a** (R¹ = Ph, R²–R³ = –[CH₂]₄–)⁶⁾ mit wäßriger alkalischer Kalium-hexacyanoferrat(III)-Lösung dargestellt. Schmp. 203°C (Lit.⁶⁾ 203°C). — IR (KBr): 1690 cm^{–1}. — ¹H-NMR (CDCl₃; 60 MHz): δ = 1.5–3.3 (m; 16H, CH₂), 5.7 (s; 2H, CH), 6.8–7.4 (m; 10H, Aromaten-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃; 25 MHz): δ = 21.7, 27.4, 33.6, 39.8 (t; CH₂ der Cyclohexanringe), 70.4 (d, *J* = 149 Hz; C-3a' und C-6a'), 88.7 (s; C-3' und C-6'), 208.6 (s; C=O), 3 d von Aromaten: 113.8, 121.7, 128.8, 1 s von Aromaten: 149.2. — MS (EI): *m/z* = 432 (M⁺).

Die Oxidation der Nitrone **8** und **9**: Zu einer kräftig gerührten Suspension von 5.0 g Bleidioxid (Ausnahme **9c**) in Chloroform tropft man unter Kühlen 10 mmol des Nitrons in 100 ml Chloroform. Nach Beendigung der Reaktion wird das Oxidationsmittel abzentrifugiert und das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer eingengt.

3,3'',3a',4,4'',6a'-Hexahydro-1',4'-diphenylspiro[naphthalin-2(1H),3'(1'H)-isoxazolo[3,4-c]isoxazol-6'(4'H),2''(1''H)-naphthalin]-1,1''-dion (13): Durch Oxidation von **8a**, Reaktionszeit 2 d. Der Rückstand wurde durch Behandeln mit Et₂O bei 0°C zur Kristallisation gebracht, dann wurde aus Toluol/n-Hexan (1:3) umkristallisiert. Ausb. 67%, farbloser Feststoff vom Schmp. 203–204°C. – IR (KBr): 1685 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ = 2.1 (m; 2H, CH₂CH₂), 2.8–3.0 (m; 4H, CH₂CH₂), 3.4–3.7 (m; 2H, CH₂CH₂), 5.78 (s; 2H, CH), 6.55–7.81 (m; 18H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃; 100.6 MHz): δ = 25.0 (t, J = 127 Hz; CH₂), 25.7 (t, J = 129 Hz; CH₂), 76.0 (d, J = 150 Hz; C-3a' und C-6a'), 85.8 (s; C-3' und C-6'), 193.5 (s; C=O), 7 d von Aromaten: 112.3, 120.9, 126.8, 128.2, 128.4, 128.6, 133.8, 3 s von Aromaten: 131.6, 143.4, 150.5.

Oxidation von **8b** ergab nach 2 d die Produkte **14**, **16** und **17**. Zunächst wurde säulenchromatographisch getrennt (Kieselgel, Woelm, Akt.-Stufe 2.5, Laufmittel Essigsäure-ethyl-ester). Dann wurde die etherische Phase der 1. Fraktion zweimal mit verd. Natronlauge ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Ethers wurde erhalten:

5,10-Di-tert-butyl-2,4,7,9-tetraoxa-5,10-diaza-3,12:8,11-bis([1,2]benzoethano)tetracyclo[4.4.2.0^{3,12}.0^{8,11}]dodecan (14), Ausb. 43%, farbloser Feststoff vom Schmp. 169°C. – ¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ = 1.16 (s; 18H, C(CH₃)₃), 4 m für CH₂CH₂: 1.81–1.98, 2.11–2.14, 2.50–2.57 und 2.70–2.76 (jeweils 2H), 5.18 (s; 2H, 1-H und 6-H), 7.03 (d, J = 8 Hz; 2H, Aromaten-H), 7.08–7.42 (m; 4H, Aromaten-H), 7.64 (d, J = 8 Hz; 2H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃; 25 MHz): δ = 27.0 (q, J = 126 Hz; C(CH₃)₃), 27.0 (t, J = 127 Hz; CH₂), 28.3 (t, J = 135 Hz; CH₂), 56.8 (s, C(CH₃)₃), 69.7 (s; β-C), 104.0 (d, J = 168 Hz; α-C), 111.7 (s; γ-C), 4 d von Aromaten: 125.8, 126.6, 126.8, 127.8, 2 s von Aromaten: 137.1, 137.8. – MS (FD): m/z = 488 (M⁺, 100%).

C₃₀H₃₆N₂O₄ (488.6) Ber. C 73.74 H 7.43 N 5.73 Gef. C 72.87 H 7.70 N 5.69

Aus der NaOH-Phase wurde durch Behandeln mit verd. Essigsäure erhalten:

N,N'-[4,4'-Dihydroxy-1,1'-binaphthalin-3,3'-diylbis(methylen)]bis(tert-butylamin)-N,N'-dioxid (16): Ausb. 11%, farbloser Feststoff vom Schmp. 104°C. – ¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ = 1.66 (s; 18H, C(CH₃)₃), 7.83 (s; 2H, CH=N(O)–), 7.08 (s; 2H, 2-H/2'-H-Aromaten-H), 7.24 (d; 2H, Aromaten-H), 7.38 (t; 2H, Aromaten-H), 7.48 (t; 2H, Aromaten-H), 8.57 (d; 2H, Aromaten-H), 13.69 (s; 2H, OH). – ¹³C-NMR (CDCl₃; 100.6 MHz): δ = 28.4 (q, J = 127 Hz; C(CH₃)₃), 69.8 (s; C(CH₃)₃), 138.2 (d, J = 180 Hz; CH=N(O)–), Aromaten-C: 109.3 (s; C-3), 125.1, 125.4, 126.0, 128.0, 128.4, 128.7, 129.5, 136.2, 159.0 (s; C-4). – MS (FD): m/z = 484 (M⁺, 100%).

Die zweite Phase der chromatographischen Trennung ergab in 21% Ausb. einen gelben Feststoff vom Schmp. 135–136°C:

N-[4-tert-Butyl(3,4-dihydro-1-oxo-2(1H)-naphthylidenmethyl)aminooxy]-1-hydroxy-2-naphthylmethylen]-tert-butylamin-N-oxid (17): . – IR (KBr): 1670 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ = 1.44 (s; 9H, C(CH₃)₃), 1.50 (s; 9H, C(CH₃)₃), 2.51–2.59 (m; 2H, CH₂CH₂), 2.61–2.75 (m; 1H, CH₂CH₂), 3.50–3.58 (m; 1H, CH₂CH₂), 7.40 und 7.48 (s; je 1H, –CH=N(O)– und =CH–N<), 13.61 (s; 1H, OH), Aromaten-H: 6.57 (s; 1H, 3-H), 4 d je 1H: 7.06, 7.87, 8.19, 8.57, 4 t je 1H: 7.27, 7.38, 7.45, 7.54. – ¹³C-NMR (CDCl₃; 100.6 MHz): δ = 25.8 (t, J = 127 Hz; CH₂), 28.1 (q, J = 128 Hz; C(CH₃)₃), 28.3 (q, J =

128 Hz; C(CH₃)₃, 28.8 (t, $J = 127$ Hz; CH₂), 57.3 (s; C(CH₃)₃), 69.8 (s; C(CH₃)₃), 108.6 (s; C=C-N), 136.2 und 138.6 (d, $J = 176$ bzw. 174 Hz; je 1 C, CH=N(O)- und C=C-N), 196.0 (s; C=O), Aromaten-C: 9 d: 124.1, 125.2, 126.8 (2 C), 128.2, 128.3, 128.4, 128.9, 133.1, 6 s: 124.6, 129.4, 133.6, 133.7, 142.7, 159.5 (eines der erwarteten Singulett-Signale war nicht zu identifizieren). – MS (FD): $m/z = 486$ (M⁺, 100%).

Oxidation von **9b**¹²⁾ ergab nach 5 h in 81% Ausb. ein Diastereomergemisch von *N,N'*-[1,1'-Dioxo-2,2'-biindan-2,2'-diylbis(methylen)]bis(terti-butylamin)-*N,N'*-dioxid (**15b**). Die Trennung in *dl*- und *meso*-Form gelang sowohl durch zweimaliges Umkristallisieren aus Methanol als auch säulenchromatographisch (Kieselgel, Woelm, Akt.-Stufe 2.5, Laufmittel Diethylether). In CDCl₃ hatte sich nach einem Tag wieder das ursprüngliche Gleichgewicht *dl*:*meso* ≈ 2:1 eingestellt.

dl-Form: Farbloser Feststoff vom Schmp. 171–172°C. – IR (KBr): 1705 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): $\delta = 1.49$ (s; 18H, C(CH₃)₃), 2.58 (d, $J = 17$ Hz; 2H, CH₂), 3.07 (d, $J = 17$ Hz; 2H, CH₂), 8.01 (s; CH=N(O)-), Aromaten-H: 2 d bei 7.14 und 7.80 (jeweils 2H), 2 t bei 7.36 und 7.49 (jeweils 2H). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 100.6 MHz, 243 K): $\delta = 27.9$ (q, $J = 128$ Hz; C(CH₃)₃), 32.6 (t, $J = 130$ Hz; CH₂), 54.3 (s; C-2), 69.2 (s; C(CH₃)₃), 133.3 (d, $J = 187$ Hz; CH=N(O)-), 203.5 (s; C=O), Aromaten-C: 4 d bei 123.9, 125.3, 127.5 und 134.9, 2 s bei 136.4 und 151.8. – MS (FD): $m/z = 460$ (M⁺, 100%).

meso-Form: Farbloser Feststoff vom Schmp. 177–178°C. – IR (KBr): 1715 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): $\delta = 1.16$ (s; 18H, C(CH₃)₃), 3.30 (m; 2H), 4.15 (m; 2H), 6.41 (s; CH=N(O)-), Aromaten-H: 7.38 (t; 2H), 7.49 (m; 2H), 7.80 (m; 2H), 7.82 (m; 2H). – ¹³C-NMR (CDCl₃; 100.6 MHz, 233 K): $\delta = 27.2$ (q, $J = 128$ Hz; C(CH₃)₃), 32.5 (t, $J = 130$ Hz; CH₂), 55.6 (s; C-2), 69.2 (s; C(CH₃)₃), 130.8 (d; CH=N(O)-), 202.6 (s; C=O), Aromaten-C: 4 d bei 124.0, 125.8, 127.5 und 135.3, 2 s bei 136.8 und 152.1.

Diastereomergemisch: MS (FD): $m/z = 460$ (M⁺, 100%).

C₂₈H₃₂N₂O₄ (460.6) Ber. C 73.02 H 7.00 N 6.08 Gef. C 72.85 H 7.04 N 6.09

Oxidation von **9c** mit einem Äquivalent PbO₂, bezogen auf seine Umwandlung in PbO, ergab nach 5 h in 42% Ausb. *N,N'*-[1,1'-Dioxo-2,2'-biindan-2,2'-diylbis(methylen)]bis(methylamin)-*N,N'*-dioxid (**15c**) als farblosen Feststoff vom Schmp. 131–132°C in der *dl*-Form. – IR (KBr): 1715 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): $\delta = 2.65$ (d, $J = 17$ Hz; 2H, CH₂), 3.21 (d, $J = 17$ Hz; 2H, CH₂), 3.72 (s; 6H, CH₃), 7.89 (s; 2H, CH=N(O)-), Aromaten-H: 2 d bei 7.18 und 7.81 (je 2H), 2 t bei 7.40 und 7.55 (je 2H). – ¹³C-NMR (CDCl₃; 25 MHz): $\delta = 32.9$ (t, $J = 133$ Hz; CH₂), 51.7 (q, $J = 142$ Hz; CH₃), 54.9 (s; C-2), 138.0 (d, $J = 185$ Hz; CH=N(O)-), 202.9 (s; C=O), Aromaten-C: 4 d bei 123.9, 125.2, 127.6 und 135.0; 2 s bei 136.7 und 152.1. – MS (FD): $m/z = 188$ (M⁺/2, 100%).

C₂₂H₂₀N₂O₄ (376.4) Ber. C 70.20 H 5.35 N 7.44 Gef. C 70.16 H 4.93 N 7.35

CAS-Registry-Nummern

2a: 101999-08-0 / **2b**: 101999-10-4 / **3b**: 101999-11-5 / **7a**: 101999-09-1 / **8a**: 101998-93-0 / **8b**: 101998-94-1 / **9a**: 101998-95-2 / **9b**: 101998-96-3 / **9c**: 101998-97-4 / **10a**: 101998-98-5 / **10b**: 101998-99-6 / **11b**: 101999-01-3 / **12a**: 101999-02-4 / **12b**: 96423-03-9 / **13**: 101999-00-2 / **14**: 101999-04-6 / (*meso*)-**15b**: 102046-61-7 / (±)-**15b**: 101999-07-9 / (±)-**15c**: 101999-03-5 / **16**: 101999-05-7 / **17**: 101999-06-8 / PhNHOH: 100-65-2 / *t*-BuNHOH: 16649-50-6 / MeNHOH: 593-77-1 / 2-(Hydroxymethylen)-1-tetralon: 40685-04-9 / 2-(Hydroxymethylen)-1-indanon: 33279-07-1 / 2-(Hydroxymethylen)cyclohexanon: 823-45-0

- ¹⁾ Aus der Dissertation *O. Bubenheim*, Univ. Marburg, 1985.
- ²⁾ Aus der Dissertation *M. Schmidt*, Univ. Marburg, 1982.
- ³⁾ *H. G. Aurich, G. Baum, W. Massa, K.-D. Mogendorf* und *M. Schmidt*, Chem. Ber. **117**, 2615 (1984).
- ⁴⁾ *H. G. Aurich, K.-D. Mogendorf* und *M. Schmidt*, J. Org. Chem. **49**, 2654 (1984).
- ⁵⁾ *K.-D. Mogendorf*, Dissertation, Univ. Marburg, 1985.
- ⁶⁾ *J. Thesing, A. Müller* und *G. Michel*, Chem. Ber. **88**, 1027 (1955).
- ⁷⁾ *W. S. Johnson* und *W. E. Shelberg*, J. Am. Chem. Soc. **67**, 1745 (1945).
- ⁸⁾ *K. von Auwers, W. Buschmann* und *R. Heidenreich*, Liebigs Ann. Chem. **435**, 277, s. S. 296 (1924).
- ⁹⁾ Vgl. z. B. *H.-O. Kalinowski, S. Berger* und *S. Braun*, ¹³C-NMR-Spektroskopie, S. 176, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York 1984.
- ¹⁰⁾ So findet man für *N-tert*-Butylnitron-Gruppierungen Werte zwischen 66 und 72 ppm, während die Werte für die *N-tert*-Butylhydroxylamine unterhalb von 60 ppm liegen. Vgl. z. B. entsprechende Verbindungen in Tab. 3; sowie in Lit.^{3,11)}
- ¹¹⁾ *H. G. Aurich, J. Eidel* und *M. Schmidt*, Chem. Ber. **119**, 18 (1986).
- ¹²⁾ *H. G. Aurich, M. Schmidt* und *T. Schwerzel*, Chem. Ber. **118**, 1086 (1985).
- ¹³⁾ Fa. Janssen Chimica.
- ¹⁴⁾ *H. Rupe* und *H. Wieland*, Helv. Chim. Acta **9**, 1001 (1926).

[63/86]