

Nitroxide (Aminyloxide), 43¹⁾

Der Einfluß struktureller Faktoren auf die Dimerisierung von Vinylnitroxiden mit cyclischen Acylgruppen als β -Substituenten

Hans Günter Aurich*, Michael Franzke, Hans-Peter Kesselheim, Wilfried Keßler, Werner Massa und Sigrid Wocadlo

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

Eingegangen am 2. August 1989

Key Words: Nitroxides, dimerization of / Vinyl nitroxides / 1,2-Oxazepines, 2,5,6,7-tetrahydro- / Nitrones

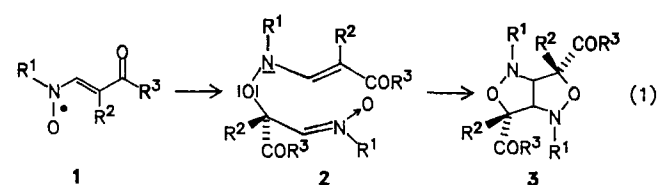
Nitroxides (Aminyl Oxides), 43¹⁾. – The Effect of Structural Features upon the Dimerization of Vinyl Nitroxides Substituted in β -Position by Cyclic Acyl Groups

Reaction between *N*-alkyl- and *N*-arylhydroxylamines and hydroxymethylene compounds **4** (derivatives of menthone, norbornanone, bornanone, indanone, and γ -butyrolactone) affords nitrones existing in the tautomeric forms **5** and **6**. Oxidation of these nitrones generates the β -acylated vinyl nitroxides **7**, which dimerize in various ways. The *N*-alkyl-substituted vinyl nitroxides **7Da**, **7De**, **7Ea**, **7Ga**, and **7Gf** yield simple CC-bonded dimers **8**. From **7Ba** dimer **10** is formed via **8Ba**. The structure

of **10** is confirmed by an X-ray analysis. In contrast, the *N*-aryl-substituted vinyl nitroxides **7Ab**, **7Fc**, and **7Bc** as well as the *N*-alkyl-substituted **7Aa** afford the bicyclic dimers **9** which arise by OC dimerization followed by an intramolecular 1,3-dipolar cycloaddition. Finally, the vinyl nitroxides **7Dc** and **7Dd** underwent further oxidation to give dehydrodimers **12**. **12e** is formed only if **6De** is oxidized by a large excess of lead dioxide.

In Vinylnitroxiden findet man eine erhebliche Delokalisierung des ungepaarten Elektrons in die β -Position der Vinylgruppe. Im Zusammenhang damit resultiert eine relativ hohe Reaktivität dieser Radikale. Dabei werden in der Regel Dimere gebildet, die über die β -C-Atome verknüpft sind (CC-Dimere); häufig erleiden die Dimeren aber auch noch Folgereaktionen²⁾.

Ein besonderes Verhalten zeigen β -acylsubstituierte Vinylnitroxide **1**. Mit einem *N*-Alkylsubstituenten ($R^1 = \text{Alkyl}$) wird zwar bei Raumtemperatur auch hier CC-Dimerisierung gefolgt von einer komplizierten intramolekularen (3 + 2 + 2)-Cycloaddition beobachtet, *N*-arylsubstituierte Vinylnitroxide ergeben jedoch bicyclische Dimere **3**. Ihre Bildung läßt sich nur über eine OC-Dimerisierung zu **2** und dessen anschließende intramolekulare 1,3-dipolare Cycloaddition erklären³⁾.



Nähere Untersuchungen haben zu der Annahme geführt, daß die Vinylnitroxide **1** sowohl CC- als auch OC-Dimere bilden, wobei in der Regel sogar die Bildung der OC-Dimeren kinetisch bevorzugt sein dürfte. Grundsätzlich sind jedoch die OC-Dimeren **2** instabil, so daß ihre Bildung eine Sackgasse darstellt, wenn keine Folgereaktion, die zu einem stabilen Produkt führt, möglich ist. Ein solches Sackgassen-

gleichgewicht liegt offensichtlich mit $R^1 = \text{tert-Butyl}$ bei Raumtemperatur vor; erst bei erhöhter Temperatur kann hier die Energiebarriere für die zu **3** führende intramolekulare 1,3-dipolare Cycloaddition übersprungen werden. Die sehr viel höhere Reaktivität der *N*-Arylnitrongruppe⁴⁾ ermöglicht jedoch den Übergang von **2** nach **3** schon bei Raumtemperatur, so daß dann keine CC-Dimeren oder deren Folgeprodukte gefunden werden³⁾.

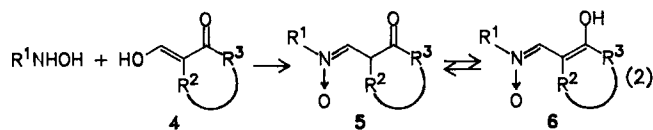
Wir haben jetzt das Verhalten von Vinylnitroxiden untersucht, bei denen die beiden β -Substituenten R^2 und R^3 CO Teilstücke eines Ringsystems sind. Dabei sind wir von der Erwartung ausgegangen, daß mit einem *N*-Alkylsubstituenten R^1 bei ausreichender sterischer Behinderung der CC-Dimerisierung vielleicht die Isolierung eines OC-Dimeren des Typs **2** möglich sein sollte oder daß dann auch bei Raumtemperatur bei ausreichender Reaktionszeit über das OC-Dimere **2** ein bicyclisches Dimere **3** gebildet wird.

A. Darstellung der Nitrone

Die für die Erzeugung der Vinylnitroxide **7** benötigten Nitrone **5** oder deren Tautomere **6** wurden durch Umsetzung der Hydroxymethylenverbindungen **4** mit *N*-Alkyl- bzw. *N*-Arylhydroxylaminen gewonnen.

Die Nitrone wurden insbesondere durch ihre ¹³C- und ¹H-NMR-Spektren charakterisiert (Tab. 1). Sie können als Ketonitron **5** oder als Enolnitron **6** vorliegen⁵⁾. Eine Unterscheidung zwischen diesen beiden Formen ist aufgrund der charakteristischen ¹³C-NMR-Signale für das aliphatische β -C-Atom (Dublett) und das Carbonyl-C-Atom von **5** einerseits und für die olefinischen C-Atome (Singulets) in β - und

γ -Position von **6** andererseits möglich. Wenn die $^1\text{H-NMR}$ -Signale der Protonen am α -C-Atom nicht von Aromaten-signalen verdeckt sind, gestattet auch deren Multiplizität eine Unterscheidung zwischen den beiden Formen (d für **5**, s für **6**). Die Verbindung **6Dd** liegt mit großer Wahrscheinlichkeit nicht als Enolnitron, sondern in der tautomeren Hydroxyenamin-Form vor, ebenso der geringe Anteil von **6Ca**.



	R ¹	R ² -R ³	Ringsystem
a	tBu		
b	4-MePh	A -CH(Me)-(CH ₂) ₂ -CH(iPr)-	Menthon
c	4-tBuPh		
d	Ph	B	R' = H Norbornanon
e	Me	C	R' = Me Bornanon
f	iPr		
		D	R' = R'' = H 1-Indanon
		E	R' = Me, R'' = H 3-Methyl-1-indanon
		F	R' = R'' = Me 3,3-Dimethyl-1-indanon
		G	-CH ₂ -CH ₂ -O- γ -Butyrolacton

Dargestellte Nitrone **5/6Aa**, **5/6Ab**, **5Ba**, **5/6Ca**, **6Da**, **Dc**, **Dd**, **De**, **Ea**, **Fa**, **Fc**, **5Ga**, **Gf**

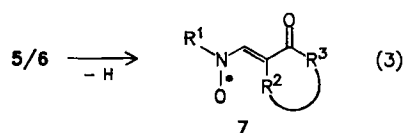
Tab. 1. Charakteristische $^{13}\text{C-NMR}$ -Signale der tautomeren Nitron-Formen **5** und **6** in CDCl_3 (δ -Werte bezogen auf TMS, J in Hz)

	α -C	β -C	γ -C	rel. Anteil in %
5Aa	130.8(181)	56.7	209.0	40 ^{a)}
5Ab		57.0	209.2	< 10 ^{c)}
5Ba	128.8(181)	53.3	216.0	100
5Ca	129.7(176)	50.4	217.0	90 ^{d)}
5Ga	128.0(185)	38.5	175.3 ^{e)}	100
6Aa	140.3(173)	105.0	173.0	60 ^{a)}
6Ab	142.9(168)	108.3	181.5	> 90 ^{c)}
6Ca	132.7(170)	103.0	199.5 ^{d)}	< 10 ^{d)}
6Da ^{g)}	134.5(169)	101.3	172.9	100
6Dc	136.4(168)	107.1	181.2	100
6Dd ^{g,h)}		106.5	192.8 ^{d)}	100
6De ^{g)}	138.8(170)	101.2	171.4	100
6Ea	134.1(167)	107.2	173.4	100
6Fa	133.2(170)	112.1	172.2	100
6Fc	135.5(168)	115.4	181.2	100

^{a)} Bestimmt aus dem Integralverhältnis der $^1\text{H-NMR}$ -Signale vom α -C-Atom. **5Aa**: 7.3 (d, $J = 6.5$ Hz), **6Aa**: 7.0 (s). — ^{b)} Von Signalen der Aromaten-C verdeckt. — ^{c)} Aus den Intensitäten der ^{13}C -Signale abgeschätzt. — ^{d)} Bestimmt aus dem Integralverhältnis der $^1\text{H-NMR}$ -Signale. **5Ca**: 6.8 (d, $J = 5.1$ Hz), **6Ca**: 6.6 (s). Zusätzliche $^{13}\text{C-NMR}$ -Signale deuten auf einen sehr geringen Anteil der *endo*-Form von **5Ca** hin. — ^{e)} Typisch für Ester-Carbonylgruppen. — ^{f)} Liegt nicht als Nitron, sondern als tautomeres Hydroxyenamin mit Ketogruppe vor. — ^{g)} Lit.⁵⁾. — ^{h)} In $[\text{D}_5]\text{Pyridin}$.

B. Nachweis der Vinylnitroxide

Bei der Oxidation der Nitrone **5/6** mit Bleidioxid konnten die *N-tert*-butylierten Vinylnitroxide **7Aa–Ga** nachgewiesen werden. Während die meisten Radikale in Lösung nur eine Lebensdauer von mehreren Minuten bis zu wenigen Stunden haben, ist **7Ca** über mehrere Monate beständig. Im Gegensatz zu den anderen Radikalen bleibt es auch nach Entfernen des Lösungsmittels erhalten und dimerisiert nicht. Allerdings konnte es nicht kristallin isoliert werden.



R¹, R², R³: Siehe bei (2)

Mit Ausnahme von **7Aa** liegen die Stickstoffkopplungskonstanten a^{N} in dem für Vinylnitroxide typischen Bereich um 8 G⁶⁾ (Tab. 2). Lediglich **7Aa** weist mit einem Wert von 10.65 G für a^{N} eine ungewöhnlich große Kopplung auf. Es muß sich aber auch bei diesem Radikal um ein Vinylnitroxid handeln, da dieser Wert für ein Dialkylnitroxid viel zu klein ist. Die beiden restlichen Kopplungen von **7Aa** müssen den Protonen am α -C-Atom und am γ -C-Atom (1-Position des Menthons) zugeordnet werden, wobei eine direkte Zuordnung nicht möglich ist. Insbesondere die große Stickstoffkopplungskonstante, aber auch die vergleichsweise große Kopplung des Protons am α -C-Atom deuten auf eine im Vergleich zu den anderen Vinylnitroxiden etwas größere Verdrillung der Nitroxidgruppe gegen die Vinylgruppe, so daß die Delokalisierung des ungepaarten Elektrons in die Vinylgruppe verringert wird. Neben der erhöhten Spindichte am N-Atom würde dann infolge von Hyperkonjugation auch eine erhöhte Spindichte am Proton des α -C-Atoms resultieren. Diese stärkere Verdrillung läßt sich als Folge einer sterischen Behinderung zwischen dem Sauerstoffatom

Tab. 2. ESR-Kopplungskonstanten der Vinylnitroxide **7** in Gauß (Lösungsmittel Chloroform)

	a^{N}	$a_{\alpha\text{-C}}^{\text{H}}$	$a_{\text{Sonstige}}^{\text{H}}$
7Aa	10.65	3.90 ^{a)}	3.35 ^{a)} (1H, γ -C)
7Ba	8.1	2.5	2.5 (1H), 2.8 (2H) ^{b)}
7Ca	8.1	2.5	2.5 (2H) ^{c)}
7Da ^{d)}	7.55	2.3	10.3 (2H, γ -C)
7Dd	7.75	^{e)}	^{e)}
7Ea	7.65	2.4	7.65 (1H, γ -C)
7Fa	7.80	1.95	0.85 (6H, 2 Me)
7Fc	7.05	2.35	1.53 (2H, <i>o</i> -Ph), 0.71 (2H, <i>m</i> -Ph), 0.79 (6H, 2 Me)
7Ga	7.75	2.4	15.5 (2H, γ -C)

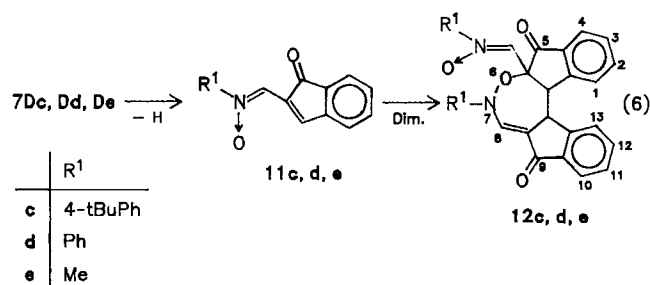
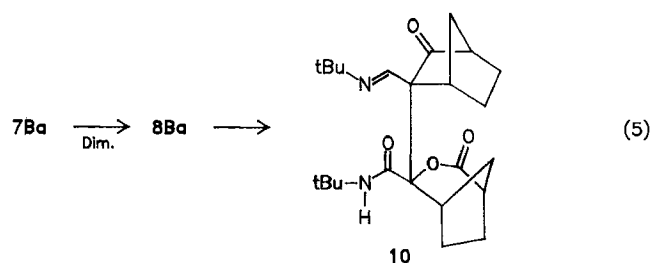
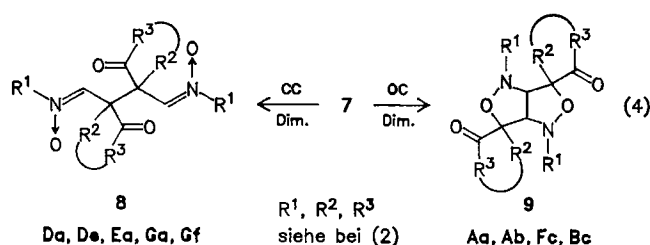
^{a)} Umgekehrte Zuordnung möglich. — ^{b)} Vermutlich Kopplungen der Protonen 4-H, 5-H(*exo*) und 7-H(*anti*) des Norbornanongerüsts; vgl. auch die Kopplungen der vom 1,2-Norbornadion und 1,2-Bornadion abgeleiteten Semidione: G. A. Russell, K. Y. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **87** (1965) 4381. — ^{c)} Vermutlich Kopplungen der Protonen 4-H und 5-H(*exo*) des Bornanon-Gerüsts; siehe ^{b)}. — ^{d)} Siehe Lit.⁵⁾. — ^{e)} Kopplungen nicht ermittelt.

der Nitroxidgruppe und der Methylgruppe des Menthonrings verstehen.

Von den *N*-arylsubstituierten Vinylnitroxiden ließen sich nur **7Dd** und **7Fc**⁵⁾ direkt nachweisen, wobei infolge mangelnder Auflösung aus den Spektren von **7Dd** nur die Stickstoffkopplungskonstante $a^N = 7.75$ G bestimmt werden konnte. Bei der Oxidation von **6Dc** wurde ein Nitroxid mit einer Kopplung von $a^N = 10.3$ G nachgewiesen. Da dieser Wert im Vergleich zu **7Da** und **Dd** viel zu groß ist, muß es sich hierbei wahrscheinlich um ein Spinaddukt von **7Dc** an das Nitron **6Dc** handeln⁷⁾.

C. Die Bildung der Radikaldimeren

Nach der Oxidation der Nitrone **5/6** mit Bleidioxid im präparativen Maßstab konnten meist Dimere der Vinylnitroxide **7** isoliert werden. Das Dimere **9Bc** wurde durch Oxidation des entsprechenden Hydroxylamins erhalten, das über **5/6Bc** in das Vinylnitroxid **7Bc** überging. **7Ca** dimerisiert nicht, und beim Versuch der Oxidation von **6Fa** wurde das Edukt unverändert isoliert, obwohl sich **7Fa** ESR-spektroskopisch nachweisen ließ.



Bei der Dimerisierung der Vinylnitroxide **7A–G** bestätigt sich der Trend, daß *N*-arylsubstituierte Radikale zur OC-Dimerisierung mit anschließender 1,3-dipolarer Cycloaddition unter Bildung von bicyclischen Verbindungen **9** neigen³⁾, während *N*-alkylsubstituierte Radikale eher CC-verknüpfte Dimere **8** ergeben²⁾. Diese liegen im allgemeinen in der *rac*-Form vor, in einigen Fällen existieren Gemische zwischen *rac*- und *meso*-Form (siehe unter D.). Im Gegensatz

zur Dimerisierung von Vinylnitroxiden **1** mit nicht verknüpften Resten R^1 und R^2 kommt es also im Anschluß an die Bildung von **8** nicht zu weiteren intramolekularen Ringschlüssen, weil infolge des Einbaus der Carbonylgruppe in den Fünfring die für solche intramolekularen Reaktionen erforderliche Flexibilität des Molekülgerüsts verlorengegangen ist. Das scheint allerdings nicht in vollem Umfange für das Norbornanon-Gerüst zuzutreffen, denn die bei der Oxidation von **5Ba** gebildete Verbindung **10** (siehe unter D.) dürfte aus dem zunächst entstandenen CC-Dimeren **8Ba** durch eine Folge von Umlagerungsschritten unter Beteiligung der Nitron- und Ketogruppen entstanden sein.

Besonders bemerkenswert ist aber die Bildung des bicyclischen Dimeren **9Aa** bei der Oxidation von **5Aa**, weil ein solches Produkt bisher noch nicht bei der Dimerisierung eines *N*-*tert*-butylsubstituierten Vinylnitroxids bei Raumtemperatur beobachtet worden ist³⁾. Das ist wohl einerseits auf die größere sterische Behinderung des β -C-Atoms zurückzuführen, wodurch eine CC-Dimerisierung ungünstiger wird als eine OC-Dimerisierung. Auf eine solche stärkere sterische Behinderung deutet auch die aus den ESR-Daten (Tab. 2) abgeleitete größere Verdrillung des Radikals **7Aa** hin. Entscheidend für den Durchbruch der Reaktion zum Produkt **9** scheint jedoch auch die größere Reaktionsfähigkeit der dipolarophilen Gruppe im OC-Dimeren [**2**: $R^2-R^3 = -CH(Me)-(CH_2)_2-CH(iPr)-$] zu sein. Dies kann man wenigstens zum Teil damit erklären, daß in carbocyclischen Sechsringsystemen eine relativ große Tendenz zur Umwandlung eines sp^2 -hybridisierten C-Atoms in ein sp^3 -hybridisiertes C-Atom besteht.

Das unterschiedliche Verhalten der Nitrone **6Fa** und **Fc** unter oxidativen Bedingungen läßt sich wie folgt deuten. Für das *N*-*tert*-butylsubstituierte Vinylnitroxid **7Fa** sind sowohl eine CC-Dimerisierung als auch eine OC-Dimerisierung mit anschließender intramolekularer Cycloaddition energetischer zu aufwendig, so daß nur ein kleiner Teil von **6Fa** zu **7Fa** oxidiert wird und die Reaktion dann beendet ist. Dagegen ist für **7Fc** noch immer die sterisch weniger anspruchsvolle OC-Dimerisierung möglich, und die anschließende intramolekulare 1,3-dipolare Cycloaddition wird durch den *N*-Arylsubstituenten entscheidend vorangetrieben³⁾.

Im Gegensatz zu den bisher angeführten Beispielen werden bei der Oxidation der Nitrone **6Dc** und **Dd** Dehydrodimere der Struktur **12** gebildet, in denen die γ -C-Atome miteinander verknüpft sind (Strukturzuordnung siehe D.). Bei ihrer Bildung wurden entweder die Vinylnitroxide **7** sehr rasch zum α,β -ungesättigten Nitron **11** weiteroxidiert, oder die OC-verknüpften Dimere disproportionierten schnell unter Bildung von **6** und **11**. Aus **11** kann dann **12** durch eine sehr ungewöhnliche intermolekulare (5 + 2)-Cycloaddition entstehen, die durchaus auch antarafacial ablaufen könnte. Denkbar wäre aber auch eine γ C, γ C-Verknüpfung zu einem Bis(vinylnitroxid), das dann intramolekular unter Knüpfung einer OC-Bindung kombinieren könnte. **7Fc**, aus dem kein ungesättigtes Nitron entstehen kann, bildet dagegen ganz glatt das Dimere **9Fc**. Überraschenderweise führt auch die Oxidation von **6De**, wenn sie mit einem großen Überschuß von Bleidioxid vorgenommen wird, zum Dehydrodimeren

12De, nicht aber die von **6Da** unter den gleichen Bedingungen.

D. Strukturermittlung der Oxidationsprodukte

Die Struktur der CC-Dimeren **8** wird durch ihre ^{13}C - und ^1H -NMR-Spektren belegt (Tab. 3). Die Zuordnung der Signale zur *rac*- oder *meso*-Form läßt sich durch Vergleich mit Verbindung **8Da**⁵⁾ treffen, da die Unterschiede relativ deutlich sind.

Tab. 3. Charakteristische ^{13}C - und ^1H -NMR-Signale der CC-Dimeren **8** in CDCl_3 (δ -Werte, bezogen auf TMS, J in Hz)

		$\alpha\text{-C}$ (d, J_{CH})	^{13}C -NMR $\beta\text{-C}$ (s)	$\gamma\text{-C}$ (s)	^1H -NMR $\alpha\text{-CH}$
8Da ^{a)}	<i>rac</i>	133.3 (187)	54.3	203.5	8.01
	<i>meso</i>	130.8	55.6	202.6	6.41
8De ^{a)}	<i>rac</i>	138.0 (185)	54.9	202.9	7.89
	<i>meso</i>	132.4 (196)	58.3	202.4	8.00
8Ea	<i>rac</i>	129.6 (180)	59.9	201.6	6.25
	<i>meso</i>	129.6 (182)	52.0	173.1	7.06
8Ga	<i>rac</i>	131.3 (189)	51.1	175.8	7.59
	<i>meso</i>	129.6 (182)	52.0	173.1	7.06
8Gf	<i>rac</i>	132.6 (191)	50.7	173.6	7.51
		131.5 ^{b)}	51.9	173.0	7.01

^{a)} Siehe Lit.⁵⁾. — ^{b)} J nicht bestimmbar.

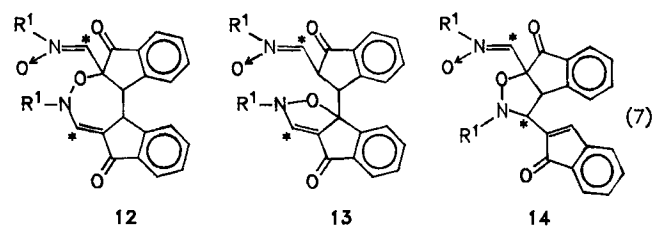
Auch die Struktur der bicyclischen Dimeren **9** folgt problemlos aus den ^{13}C -NMR-Daten durch Vergleich mit bekannten Verbindungen dieses Typs³⁾.

Tab. 4. Charakteristische ^{13}C - und ^1H -NMR-Signale der bicyclischen Dimeren **9** in CDCl_3 (δ -Werte, bezogen auf TMS, J in Hz)

	$\alpha\text{-C}$ (d, J_{CH})	^{13}C -NMR $\beta\text{-C}$	$\gamma\text{-C}$	^1H -NMR $\alpha\text{-CH}$
9Aa	69.0 (143)	93.3	212.7	4.8
9Ab	67.0 (147)	94.7	213.2	5.8
9Bc	72.9 (147)	91.4	214.4	5.15
9Fc	72.8 (147)	94.8	201.4	5.70

Die Struktur von **10** ergab sich aus der Summe der spektroskopischen Daten und wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt. Die charakteristischen ^{13}C -NMR-Daten sind die folgenden: $\delta = 209.4$ (CO-2), 172.0 und 170.2 (COO-12 und CON-18), 155.8 (d, $J = 163$ Hz $\alpha\text{-C}$ -8), 90.8 ($\beta\text{-C}$ -13) 64.8 ($\beta\text{-C}$ -3) (Bezifferung siehe Abb. 1). Daneben sind die restlichen Signale des noch intakten Norbornan-Gerüsts im Vergleich zum Edukt nahezu unverändert, während die Signale des zweiten Bicyclus deutliche Verschiebungen erfahren haben. Im IR-Spektrum wird die Säureamidgruppe durch Banden bei 3365 und 1668 cm^{-1} angezeigt, die Banden der Keto- und Estergruppe fallen bei 1753 cm^{-1} zusammen. Schließlich weist das Massenspektrum von **10** mit den Fragmenten $\text{M}^+ - t\text{BuNHCO}$ ($m/z = 316$, 100%) und 2-Oxonorbonyliden- $\text{CH}=\text{NH}^+$ ($m/z = 136$, 29%) zwei besonders charakteristische Peaks auf.

Von den pulverigen Substanzen **12c–e** konnten keine für eine Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle gewonnen werden. Ihre Strukturzuordnung basiert auf den NMR-Spektren, deren Aussagekraft durch ^{13}C -Markierung des $\alpha\text{-C}$ -Atoms im Nitron-Edukt **6Dc** noch erhöht wird.



Zunächst hatte sich nach Analyse des ^1H -NMR-Spektrums von **12e** die Unversehrtheit des aromatischen Teils der beiden Indanonringe erwiesen (Identifizierung von vier Dubletts und vier Triplets nach Messungen in CDCl_3 und CD_2Cl_2). Entkopplungsexperimente weisen auf die direkte Nachbarschaft der beiden C-Atome hin, deren Protonen die Signale bei 41 und 49 ppm verursachen. Damit standen für die Dehydromerem noch die Strukturen **12**, **13**, **14** [ein Dimeres von **11**, das durch (3 + 2)-Cycloaddition entstanden sein könnte] und dessen sterisch viel stärker behindertes Regioisomeres zur Diskussion⁸⁾. Da das in α -Position von

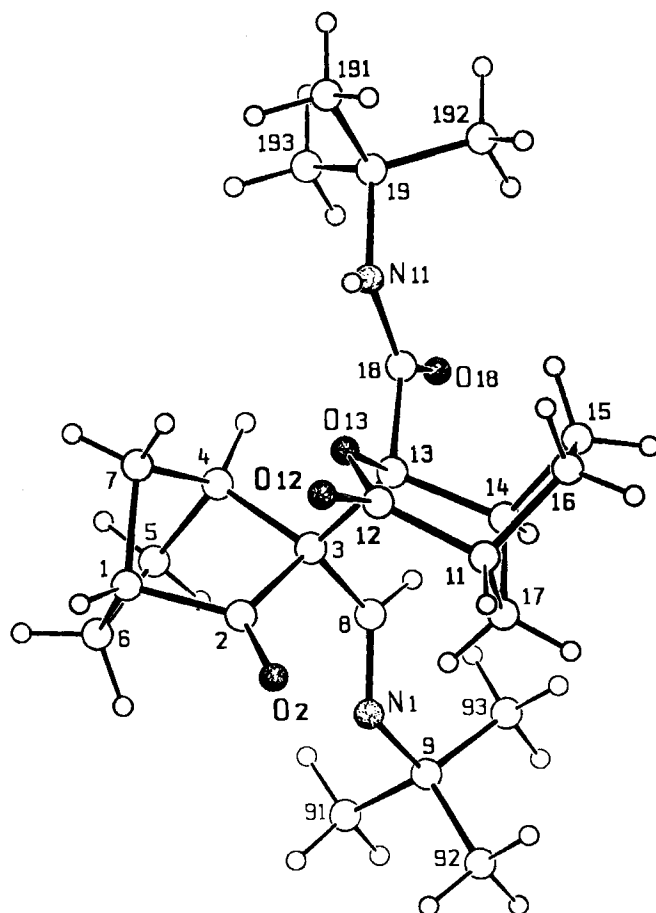


Abb. 1. SCHAKAL-Zeichnung¹¹⁾ eines Moleküls von **10** im Kristall (willkürliche Radien)

Tab. 5. Charakteristische ^{13}C - und ^1H -NMR-Daten der Verbindungen **12** in CDCl_3 (δ -Werte, bezogen auf TMS, J in Hz)

	12c	12d	12e
^{13}C -NMR			
Nitron-C/C-8	132.5 (188)	a)	135.5 (187)
Dubletts	136.6 (173)	a)	142.5 (171)
C-5	196.7	196.0	197.9
C-9	191.5	191.7	191.4
C-5a	90.2	90.3	88.6
C-8a	114.9	115.0	114.2
C-13b/C-13c	49.6	49.5	49.2
Dubletts	41.6	41.6	41.2
^1H -NMR			
8-H/Nitron-H	7.56 (ca. 1.5)		6.95 (ca. 2.0)
	7.72		7.02 (0.6)
13b-H/13c-H	4.98 (3.2)	5.0 (3.0)	4.69 (3.2)
	5.25 (3.2)	5.26 (3.0)	5.00 (3.2)

a) Von den Signalen der Aromaten-C-Atome verdeckt.

6Dc eingebaute ^{13}C -Atom im Dehydrodimeren die Signale bei $\delta = 132.5$ und 136.6 verursacht, ließ sich Struktur **14** und die seines Regioisomeren eindeutig ausschließen [vgl. (7)]. Eine Entscheidung zugunsten von Struktur **12** war schließlich dadurch möglich, daß im ^{13}C -markierten Dehydrodimeren **12c** neben dem Signal bei 114.9 ppm (C-8a) das Signal bei 90.2 ppm (C-5a) eine Aufspaltung durch eine ^{13}C , ^{13}C -Kopplung zeigt, nicht aber eines der beiden Signale bei 49.6 oder 41.6 ppm (C-13b/13c).

E. Die Kristallstrukturbestimmung von **10**

Abb. 1 zeigt eines der beiden im Kristall vorliegenden Enantiomeren von **10***). Auffällig ist die besonders lange C3–C13-Bindung von $1.589(5)$ Å zwischen den beiden bicyclischen Ringsystemen. Die N11–C18-Einfachbindung erfährt neben der C=O-Gruppierung eine zu erwartende Verkürzung auf $1.335(4)$ Å. Das H-Atom an N11 könnte in eine gegabelte intramolekulare H-Brückenbindung involviert sein [N11...O13 $2.626(3)$ Å, N11–H1...O13 $103.3(2)^\circ$; N11...O12 $3.121(3)$ Å, N11–H1...O12 $151.7(2)^\circ$].

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

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: 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: IR: Beckman IR-33 und Bruker IFS 88. – MS: Varian CH7 [Electron Impact (EI)] und 711 [Felddesorption (FD)]. – ESR: Varian EE-9 und EE-12 – Die Simulation der ESR-Spektren erfolgte mit dem Spektrosystem 100 der Fa. Varian. – NMR: Bruker WH-300 und

*) Abweichend von der Bezifferung nach den IUPAC-Regeln, wie sie im experimentellen Teil benutzt wird, erfolgte bei der Beschreibung der Ergebnisse der Kristallstrukturbestimmung von **10** die Bezifferung auf willkürliche Weise (siehe Abb. 1). Ausgehend von den Bicyclen wurden dabei die C-Atome von 1–9 (91–93 für die peripheren C-Atome der *tert*-Butylgruppe) für die eine bzw. von 11–19 (191–193) für die andere Molekülhälfte durchnummeriert.

WH-400, Varian EM 360 und XL-100, Jeol FX-100. – Soweit nicht anders vermerkt, wurden die Spektren mit Bruker WH-300 aufgenommen; ^1H -NMR: 300 MHz, ^{13}C -NMR: 75 MHz. Alle δ -Werte für die chemische Verschiebung sind in ppm bezogen auf Tetramethylsilan angegeben. Als Lösungsmittel wurde CDCl_3 benutzt, andere Lösungsmittel werden angegeben.

ESR-Spektroskopischer Nachweis der Vinylnitroxide 7: Etwa 10^{-3} bis 10^{-4} M Lösungen der Nitrone **5/6** wurden im ESR-Rohr mit PbO_2 unterschichtet. Die durch mehrfaches Einfrieren mit flüssigem N_2 , Evakuieren und Auftauen entgasten Proben wurden dann geschüttelt und ESR-spektroskopisch vermessen.

Darstellung der Nitrone

N-[(2-Hydroxy-3-isopropyl-6-methyl-1-cyclohexen-1-yl)methylen]-*tert*-butylamin-*N*-oxid (**6Aa**): 0.445 g (5 mmol) *N*-*tert*-Butylhydroxylamin, 0.910 g (5 mmol) 2-(Hydroxymethylen)-6-isopropyl-3-methyl-1-cyclohexanon¹²⁾ und 5 g wasserfreies Magnesiumsulfat in 60 ml Dichlormethan wurden 12 h bei Raumtemp. gerührt. Man filtrierte, destillierte das Lösungsmittel ab und kristallisierte aus Diethylether um; Ausb. 1.025 g (81%), farblose Nadeln vom Schmp. 85 – 91 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3300$ (breit, OH), 1700 cm^{-1} (C=O). – ^1H -NMR (Enol- und Keto-Form): $\delta = 0.8$ – 1.0 [6 d, 9H, CH_3 und $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$], 1.50 und 1.52 [2 s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.6 und 2.0 – 2.5 [m, 7H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ und Ringprotonen]; Enol-Form: $\delta = 7.0$ [s, 1H, $\text{CH}=\text{N}(\text{O})$], 12.9 (s, 1H, OH). – Keto-Form: 4.1 (m, 1H, 1-H), 7.3 [d, $J = 6.5$ Hz, 1H, $\text{CH}=\text{N}(\text{O})$]. – ^{13}C -NMR (Enol-Form): $\delta = 17.2$ (q), 17.8 (t), 20.3 (q), 23.3 (q), 28.0 (d), 28.2 [q, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 30.0 (t), 32.5 (d), 46.7 (d, C-3), 67.1 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 105.0 (s, C-1), 140.3 [d, $J = 173$ Hz, $\text{CH}=\text{N}(\text{O})$], 173.0 (s, C-2); Keto-Form: $\delta = 14.8$ (q), 18.5 (q), 21.0 (q), 25.1 (t), 26.0 (d), 27.9 [q, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 31.4 (t), 34.1 (d), 53.2 (d, C-3), 56.7 (d, C-1), 69.5 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 130.8 [dd, $J^1 = 181$ Hz, $J^2 = 7.5$ Hz, $\text{CH}=\text{N}(\text{O})$], 209.0 (s, C-2). – Nach längerem Stehenlassen der Lösung tritt eine zweite Keto-Form auf: $\delta = 52.1$ (d, C-3), 57.1 (d, C-1), 131.5 [d, $J^1 = 181$ Hz, $J^2 = 6$ Hz, $\text{CH}=\text{N}(\text{O})$], 211.1 (s, C-2). – MS (FD): $m/z = 253$ (M^+ , 100%).

$\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{NO}_2$ (253.1) Ber. C 71.10 H 10.75 N 5.53
Gef. C 71.08 H 10.81 N 5.51

In analoger Weise wurden dargestellt: *N*-[(2-Hydroxy-3-isopropyl-6-methyl-1-cyclohexen-1-yl)methylen]-(4-methylphenyl)amin-*N*-oxid (**6Ab**): Ausb. 79%, gelbe Kristalle vom Schmp. 107 – 110 °C aus Et_2O . – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3400$ (breit, OH), 1700 cm^{-1} (relativ schwach, C=O). – ^1H -NMR: $\delta = 0.8$, 1.0 und 1.1 [3 d, 9H, CH_3 und $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$], 1.4 – 1.7 [m, 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ und Ringprotonen], 2.4 (s, 3H, CH_3 - C_6H_4), 2.5 (m, 1H, Ringprotonen), 7.2 (d, 2H, Ar-H), 7.4 [s, 1H, $\text{CH}=\text{N}(\text{O})$], 7.5 (d, 2H, Ar-H), 13.8 (s, breit, 1H, OH); schwache Signale der Methyl- und Isopropylgruppe der Keto-Form treten bei $\delta = 0.38$ (d), 0.58 (d) und 0.63 (d) auf. – ^{13}C -NMR: $\delta = 17.2$ (q), 17.5 (q), 20.5 (q), 20.7 (q), 21.4 (d), 28.4 (t), 29.1 (t), 30.0 (d), 48.1 (d, C-3), 108.3 (s, C-1), 142.9 [d, $J = 168$ Hz, $\text{CH}=\text{N}(\text{O})$], 181.5 (s, C-2), 120.3 , 129.6 (2 d, Ar-C), 138.4 , 142.1 (2 s, Ar-C); eine geringe Menge an Keto-Form war an folgenden Signalen zu erkennen: $\delta = 15.2$, 18.7 , 21.2 , 25.3 , 26.2 , 31.6 , 34.9 , 53.7 (C-3), 57.0 (C-1), 209.2 (C-2). – MS (FD): $m/z = 287$ (M^+ , 94%).

$\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{NO}_2$ (287.1) Ber. C 75.23 H 8.78 N 4.88
Gef. C 75.31 H 8.86 N 4.92

N-[(1,7,7-Trimethyl-2-oxobicyclo[2.2.1]hept-3-yl)methylen]-*tert*-butylamin-*N*-oxid (**5Ca**): Aus 3-(Hydroxymethylen)-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-on¹³⁾; Ausb. 72%, gelbliche Kristalle vom Schmp. 104 °C aus Et_2O . – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1680$ cm^{-1} (C=O). – ^1H -NMR: $\delta = 0.9$ (s, 6H, CH_3), 1.0 (s, 3H, CH_3), 1.5 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.6 – 1.8 (m, 5H, Ringprotonen), 2.8 (m, 1H, 3-H), 6.8 [d,

$J = 5$ Hz, 1H, CH=N(O)]; schwache Signale der Hydroxy-Enamin-Form bei $\delta = 0.7$ (s, 3H, CH₃), 0.8 (2 s, 6H, CH₃), 1.4 [s, 9H, C(CH₃)₃], 6.6 [s, 1H, =CH-N(OH)-]. — ¹³C-NMR: 8.8 (q), 18.1 (q), 19.5 (q), 22.1 (t, C-5), 27.5 [q, C(CH₃)₃], 30.6 (t, C-6), 45.8 (s, C-7), 46.2 (d, C-4), 50.4 (d, C-3), 68.9 [s, C(CH₃)₃], 129.7 [d, $J = 176$ Hz, CH=N(O)], 217 (s, C-2); schwache Signale der Hydroxy-Enamin-Form bei $\delta = 103.0$ (s, C-3), 132.7 [d, $J = 170$ Hz, =CH-N(OH)-], 199.5 (s, C-2). — MS (FD): $m/z = 251$ (M⁺, 45%).

C₁₅H₂₅NO₂ (251.1) Ber. C 71.68 H 10.02 N 5.57
Gef. C 71.73 H 10.12 N 5.59

N-[(2-Oxobicyclo[2.2.1]hept-3-yl)methylen]-*tert*-butylamin-*N*-oxid (5Ba): 0.89 g (10 mmol) *N*-*tert*-Butylhydroxylamin in 50 ml Diethylether wurden mit 1.38 g (10 mmol) 3-(Hydroxymethylen)-bicyclo[2.2.1]heptan-2-on¹⁴ unter Rühren versetzt. Nach 5 min wurde mit flüssigem Stickstoff eingefroren. Nach dem Auftauen fiel 5Ba aus; Ausb. 1.73 g (83%), farblose Kristalle vom Schmp. 80–85°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3000$ –2500 cm⁻¹. — ¹H-NMR: $\delta = 1.51$ [s, 9H, C(CH₃)₃], 1.25–3.40 (m, 9H, Ringprotonen), 6.78 [d, $J = 5$ Hz, 1H, CH=N(O)]. — ¹³C-NMR: $\delta = 23.3$ (t), 25.7 (t), 28.1 [q, C(CH₃)₃], 37.0 (t), 38.9 (d), 50.0 (d), 53.3 (d), 69.9 [s, C(CH₃)₃], 128.8 [d, $J = 181$ Hz, CH=N(O)], 216.0 (s, C-2). — MS (EI): $m/z = 209$ (M⁺, 26%).

C₁₂H₁₉NO₂ (209.3) Ber. C 68.87 H 9.15 N 6.69
Gef. C 68.13 H 9.07 N 6.61

N-[(3-Hydroxy-2-indenyl)methylen]-(4-*tert*-butylphenyl)amin-*N*-oxid (6Dc): 1.65 g (10 mmol) *N*-(4-*tert*-Butylphenyl)hydroxylamin und 1.6 g (10 mmol) 2-(Hydroxymethylen)-1-indanon¹⁵ wurden in 150 ml absol. Ethanol 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen fiel 6Dc aus; Ausb. 2.6 g (85%), orange Kristalle vom Schmp. 193–194°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1665$ cm⁻¹. — ¹H-NMR (400 MHz): $\delta = 1.34$ [s, 9H, C(CH₃)₃], 3.64 (s, 2H, 1-H), 7.38–7.50 (m, 7H, Ar-H), 7.56 [s, 1H, CH=N(O)], 7.77 (d, 1H, Ar-H), 15.5 (s, 1H, OH). — ¹³C-NMR (25 MHz): $\delta = 31.3$ [q, C(CH₃)₃], 31.4 (t, C-1), 33.6 [s, C(CH₃)₃], 107.7 (s, C-2), 136.4 [d, $J = 168$ Hz, CH=N(O)], 181.2 (s, C-3), 118.7, 122.5, 124.8, 126.1, 127.2, 130.4 (6 d, Ar-C), 140.1, 140.8, 147.3, 150.8 (4 s, Ar-C). — MS (EI): $m/z = 307$ (M⁺, 4%).

C₂₀H₂₁NO₂ (307.4) Ber. C 78.14 H 6.90 N 4.56
Gef. C 78.24 H 6.98 N 4.57

In analoger Weise wurde dargestellt: *N*-[(3-Hydroxy-1,1-dimethyl-2-indenyl)methylen]-(4-*tert*-butylphenyl)amin-*N*-oxid (6Ff) aus 2-(Hydroxymethylen)-3,3-dimethyl-1-indanon¹⁶; Ausb. 78%, orange Kristalle vom Schmp. 180–182°C aus Diethylether. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1600$ cm⁻¹. — ¹H-NMR (400 MHz): $\delta = 1.34$ [s, 9H, C(CH₃)₃], 1.47 [s, 6H, C(CH₃)₂], 7.34–7.60 [m, 8H, CH=N(O) und Ar-H], 7.71 (d, 1H, Ar-H). — ¹³C-NMR (25 MHz): $\delta = 27.9$ [q, C(CH₃)₂], 31.2 [q, C(CH₃)₃], 34.5 [s, C(CH₃)₃], 43.7 [s, C(CH₃)₂], 115.4 (s, C-2), 135.5 [d, $J = 168$ Hz, CH=N(O)], 181.2 (s, C-3), 118.6, 122.1, 122.6, 126.0, 127.3, 132.5 (6 d, Ar-C), 137.1, 140.8, 150.4, 157.0 (4 s, Ar-C). — MS (EI): $m/z = 335$ (M⁺, 39%).

C₂₂H₂₅NO₂ (335.5) Ber. C 78.76 H 7.53 N 4.18
Gef. C 78.73 H 7.71 N 4.13

N-[(3-Hydroxy-1-methyl-2-indenyl)methylen]-*tert*-butylamin-*N*-oxid (6Ea): 2.94 g (15 mmol) Natriumsalz des 2-(Hydroxymethylen)-3-methyl-1-indanon¹⁷ wurden mit 1.82 g (15 mmol) *N*-*tert*-Butylhydroxylamin-hydrochlorid in 150 ml Dichlormethan 24 h bei Raumtemp. kräftig gerührt. Man filtrierte und destillierte das Lösungsmittel ab; Ausb. 2.65 g (72%), gelbe Kristalle vom Schmp. 85–87°C aus Essigester. — ¹H-NMR: $\delta = 1.34$ (d, $J = 7$ Hz, 3H, CH₃), 1.56 [s, 9H, C(CH₃)₃], 3.54 (q, $J = 7$ Hz, 1H, 1-H), 7.18 [s, 1H, CH=N(O)], 7.27–7.51 (m, 3H, Ar-H), 7.58–7.64 (m, 1H, Ar-

H). — ¹³C-NMR: $\delta = 18.5$ (q, CH-CH₃), 28.2 [q, C(CH₃)₃], 39.8 (d, C-1), 66.3 [s, C(CH₃)₃], 107.2 (s, C-2), 134.1 [d, $J = 167$ Hz, CH=N(O)], 173.4 (s, C-3), 121.4, 123.1, 126.9, 129.2 (4 d, Ar-C), 138.9, 151.3 (2 s, Ar-C). — MS (FD): $m/z = 245$ (M⁺, 100%).

In analoger Weise wurde in Diethylether dargestellt: *N*-[(3-Hydroxy-1,1-dimethyl-2-indenyl)methylen]-*tert*-butylamin-*N*-oxid (6Fa): Ausb. 87%, gelbe Kristalle vom Schmp. 78–81°C aus Diethylether. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3290$, 1590 cm⁻¹. — ¹H-NMR (400 MHz): $\delta = 1.37$ [s, 6H, C(CH₃)₂], 1.56 [s, 9H, C(CH₃)₃], 7.10 [s, 1H, CH=N(O)], 7.29–7.41 (m, 3H, Ar-H), 7.58–7.60 (m, 1H, Ar-H). — ¹³C-NMR (25 MHz): $\delta = 27.0$ [q, C(CH₃)₂], 28.9 [q, C(CH₃)₃], 44.3 [s, C(CH₃)₂], 66.3 [s, C(CH₃)₃], 112.1 (s, C-2), 133.2 [d, $J = 170$ Hz, CH=N(O)], 172.2 (s, C-3), 121.5, 121.9, 126.9, 129.5 (4 d, Ar-C), 137.3, 155.5 (2 s, Ar-C). — MS (EI): $m/z = 259$ (M⁺, 47%).

C₁₆H₂₁NO₂ (259.4) Ber. C 73.53 H 8.87 N 5.36
Gef. C 73.52 H 8.78 N 5.39

N-[(Tetrahydro-2-oxo-3-furanyl)methylen]-*tert*-butylamin-*N*-oxid (5Ga): 4.76 g (35 mmol) Natriumsalz des 2-(Hydroxymethylen)- γ -butyrolactons¹⁸ und 4.4 g (35 mmol) *N*-*tert*-Butylhydroxylamin in 200 ml Dichlormethan wurden 1 h bei Raumtemp. gerührt. Man filtrierte, engte die Lösung auf ein Zwanzigstel ihres Volumen ein und versetzte bis zum Auftreten einer Trübung mit Diethylether. Nach 48 h bei -18°C hatten sich farblose Kristalle vom Schmp. 89–91°C abgeschieden; Ausb. 4.55 g (70%). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1730$ (C=O), 1600 cm⁻¹. — ¹H-NMR: $\delta = 1.52$ [s, 9H, C(CH₃)₃], 2.18–2.29 (m, 1H), 2.76–2.84 (m, 1H), 3.77–3.83 (m, 1H), 4.31–4.37 (m, 1H), 4.49–4.54 (m, 1H), 7.06 [d, $J = 6$ Hz, 1H, CH=N(O)]. — ¹³C-NMR (100 MHz): $\delta = 26.0$ (t, C-4), 27.8 [q, C(CH₃)₃], 38.5 (d, C-3), 67.4 (t, C-5), 69.9 [s, C(CH₃)₃], 128.0 [d, $J = 185$ Hz, CH=N(O)], 175.3 (s, C-2). — MS (EI): $m/z = 185$ (M⁺, 6%).

C₉H₁₅NO₃ (185.2) Ber. C 58.36 H 8.18 N 7.56
Gef. C 58.41 H 8.20 N 7.61

In analoger Weise wurde dargestellt: *N*-[(Tetrahydro-2-oxo-3-furanyl)methylen]-isopropylamin-*N*-oxid (5Gf): Rotes, zersetzliches Öl. — ¹H-NMR: $\delta = 1.43$ [d, $J = 7$ Hz, 6H, CH(CH₃)₂], 2.18–2.29 (m, 1H), 2.78–2.87 (m, 1H), 3.80–3.89 (m, 1H), 4.10–4.21 [sept, $J = 7$ Hz, 1H, CH(CH₃)₂], 4.29–4.38 (m, 1H), 4.48–4.55 (m, 1H), 6.97 [d, $J = 6$ Hz, 1H, CH=N(O)].

3-⟨[(4-*tert*-Butylphenyl)hydroxyamino]methyl⟩bicyclo[2.2.1]heptan-2-on entstand beim 48stdg. Stehenlassen einer Lösung äquimolarer Mengen von *N*-(4-*tert*-Butylphenyl)hydroxylamin und 3-Methylenbicyclo[2.2.1]heptan-2-on in wenig Dichlormethan; Ausb. 76%, farblose Kristalle vom Schmp. 84–86°C aus Diethylether. Die Verbindung liegt im festen Zustand als cyclisches Halbacetal vor, in Lösung existiert dieses im Gleichgewicht mit der offenen Form. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3600$ –3100 cm⁻¹ (OH). — ¹H-NMR: $\delta = 1.30$ [s, 9H, C(CH₃)₃], 1.35–3.67 (m, 11H), 6.21 (s, 1H, OH), 7.0–7.3 (m, 4H, Ar-H). — ¹³C-NMR: 31.4 [q, C(CH₃)₃], 21.2, 21.6, 22.2, 25.2, 31.2, 34.1, 37.0, 38.9, 39.2, 42.3, 45.8, 50.2, 52.2, 54.4, 56.6, 57.8 [C-Atome des Ringgerüsts, der CH₂-Gruppe und C(CH₃)₃], 115.8, 116.8, 125.6 (3 d, Ar-C), 145.3, 145.7, 147.7, 149.6 (4 s, Ar-C, für beide Formen); cyclisches Halbacetal: $\delta = 112.0$ (s, O-C-OH); offene Form: $\delta = 219.0$ (s, C=O). — MS (EI): $m/z = 287$ (M⁺, 16%).

C₁₈H₂₅NO₂ (287.4) Ber. C 75.22 H 8.77 N 4.87
Gef. C 75.34 H 8.70 N 4.90

Bildung der Dimeren

1',4'-Di-*tert*-butyl-1',3a',4',6a'-tetrahydro-3,3"-diisopropyl-6,6"-dimethyldispiro[cyclohexan-1,3'-[3H,6H]isoxazolo[4,3-c]isoxazol-

6',1''-cyclohexan]-2,2''-dion (9Aa): Zu 1.5 g Bleidioxid in 30 ml Dichlormethan wurden unter Eiskühlung innerhalb einer Stunde 0.51 g (2 mmol) 5/6Aa in 30 ml Dichlormethan getropft. Dann wurde 12 h bei Raumtemp. gerührt. Man trennte die Bleisalze ab und destillierte das Lösungsmittel ab. Der Rückstand wurde in wenig Diethylether gelöst. Bei -18°C bildeten sich farblose Kristalle vom Schmp. 179°C ; Ausb. 0.26 g (52%). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2980, 1700, 1370 \text{ cm}^{-1}$. — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.88$ [d, $J = 7 \text{ Hz}$, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 0.92 [d, $J = 7 \text{ Hz}$, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.0 [s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.1 (d, $J = 7 \text{ Hz}$, 6H, CH_3); Protonen des Cyclohexanrings und $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$: $\delta = 1.4$ (m, 4H), 2.0 (m, 4H), 2.3 (m, 2H), 2.5 (m, 2H), 2.8 (m, 2H), 4.8 (s, 2H, 3a', 6a'-H). — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 14.5$ (q), 19.1 (q), 21.5 (q), 26.0 (t), 26.8 (d), 26.9 [q, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 28.4 (t), 39.5 (d, C-6/C-6''), 53.6 (d, C-3/C-3'), 59.9 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 69.0 (d, C-3a'/C-6a'), 93.3 (s, C-3'/C-6'), 212.7 (C-2/C-2''). — MS (EI): $m/z = 504$ (M^+ , 100%).

$\text{C}_{32}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{O}_4$ (504.4) Ber. C 71.37 H 10.39 N 5.55
Gef. C 71.49 H 10.47 N 5.50

In analoger Weise wurde dargestellt: 1',3a',4',6a'-Tetrahydro-3,3''-diisopropyl-6,6''-dimethyl-1',4'-bis(4-methylphenyl)dispiro[cyclohexan-1,3'-[3H,6H]isoxazol[4,3-c]isoxazol-6',1''-cyclohexan-2,2''-dion (9Ab): Ausb. 77%, farblos Feststoff vom Schmp. 217°C . — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2990, 1710, 1500 \text{ cm}^{-1}$. — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.38$ (d, $J = 7 \text{ Hz}$, 6H, CH_3), 0.57 [d, $J = 7 \text{ Hz}$, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 0.63 [d, $J = 7 \text{ Hz}$, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 2.2 (s, 6H, CH_3); Protonen des Cyclohexanrings und $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$: $\delta = 1.5$ (m, 4H), 1.8 (m, 2H), 2.3–2.5 (m, 4H), 2.7 (m, 4H), 5.8 (s, 2H, 3a', 6a'-H), 7.0 (m, 8H, Ar-H). — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 13.9$ (q), 18.4 (q, CH_3 - C_6H_4), 20.1 (q), 20.5 (q), 25.9 [d, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 28.3 (t), 29.0 (t), 37.3 (d, C-6/C-6''), 52.3 (d, C-3/C-3'), 67.0 (d, C-3a'/C-6a'), 94.7 (s, C-3'/C-6'), 213.2 (s, C-2/C-2''), 118.0, 129.2 (2 d, Ar-C), 132.5, 146.2 (2 s, Ar-C). — MS (FD): $m/z = 572$ (M^+ , 100%).

$\text{C}_{36}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_4$ (572.4) Ber. C 75.47 H 8.45 N 4.89
Gef. C 75.19 H 8.41 N 4.81

1',4'-Bis(4-tert-butylphenyl)-1',3a',4',6a'-tetrahydro-3,3'',3''-tetramethyldispiro[indan-2,3'-[3H,6H]isoxazol[4,3-c]isoxazol-6',2''-indan]-1,1''-dion (9Fc): Durch Oxidation von 3.35 g (10 mmol) 6Fc in 250 ml Chloroform mit 5.25 g Bleidioxid bei Raumtemp. (3 d); Ausb. 2.68 g (80%), blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 190 – 192°C . — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1730 \text{ cm}^{-1}$ (C=O). — $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz): $\delta = 1.26$ [s, 6H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$], 1.27 [s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.71 [s, 6H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$], 5.70 (s, 2H, 3a', 6a'-H), 6.58 (d, $J = 9 \text{ Hz}$, 4H, Ar-H an N-1'/N-4'), 7.12 (d, $J = 9 \text{ Hz}$, 4H, Ar-H an N-1'/N-4'), 7.39–7.66 (m, 8H, Ar-H des Indangerüsts). — $^{13}\text{C-NMR}$ (25 MHz): $\delta = 19.2$ [q, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$], 30.7 [q, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$], 31.5 [q, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$], 34.0 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 44.7 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$], 72.8 (d, C-3a'/C-6a'), 94.8 (s, C-3'/C-6'), 201.4 (s, C-1/C-1''), 112.4, 122.3, 124.3, 125.3, 127.7, 134.8 (6 d, Ar-C), 133.2, 143.2, 147.2, 161.9 (4 s, Ar-C). — MS (EI): $m/z = 668$ (M^+ , 6%).

$\text{C}_{44}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_4$ (668.9) Ber. C 79.04 H 7.19 N 4.19
Gef. C 78.56 H 7.46 N 4.26

1',4'-Bis(4-tert-butylphenyl)-1',3a',4',6a'-tetrahydrodispiro[bicyclo[2.2.1]heptan-3,3'-[3H,6H]isoxazol[4,3-c]isoxazol-6',3''-bicyclo[2.2.1]-2,2''-dion (9Be): Durch Oxidation von 2.85 g (10 mmol) 3-[[[4-tert-Butylphenyl]hydroxyamino]methyl]bicyclo[2.2.1]heptan-2-on mit 10 g Bleidioxid in 250 ml Dichlormethan (20 h); Ausb. 2.53 g (89%), farblose Kristalle vom Schmp. 196 – 198°C aus Diethylether/Pentan bei -20°C . — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1770 \text{ cm}^{-1}$ (C=O). — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.28$ [s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$]; Protonen des Bicycloheptangerüsts: $\delta = 1.48$ – 1.86 (m, 10H), 2.57 (m, 2H), 2.74 (m, 2H), 2.83 (m, 2H). — 5.15 (s, 2H, 3a', 6a'-H), 6.7 (d, 4H, Ar-H), 7.22 (d, 4H, Ar-H). — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 22.0, 28.0, 33.9, 35.1,$

42.7 (Bicycloheptan-Gerüst), 31.4 [q, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 48.7 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 72.9 (d, C-3a'/C-6a'), 91.4 (s, C-3'/C-6'), 214.4 (s, C-2/C-2'), 112.6, 125.5 (2 d, Ar-C), 144.0, 146.7 (2 s, Ar-C). — MS (EI): $m/z = 568$ (M^+ , 2%).

$\text{C}_{36}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_4$ (568.8) Ber. C 76.03 H 7.80 N 4.92
Gef. C 74.99 H 7.81 N 4.87

(3,3'-Dimethyl-1,1'-dioxo-2,2'-biindan-2,2'-diyl)bis(N-methylen-tert-butylamin)-N,N'-dioxid (8Ea): 2.45 g (10 mmol) 6Ea wurden mit 5 g Bleidioxid in 150 ml Chloroform 72 h oxidiert. Nach Abzentrifugieren der Bleisalze und Abdestillieren des Lösungsmittels wurde ein gelber Feststoff erhalten. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus Diethylether ließen sich rac-Form und meso-Form von 8Ea trennen. — rac-Form: Ausb. 1.22 g (50%), Schmp. 163 – 164°C . — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.14$ (d, 6H, CH_3), 1.50 [s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 2.86 (q, 2H, 3-, 3'-H), 7.19 (d, 2H, Ar-H), 7.37 (t, 2H, Ar-H), 7.50 (t, 2H, Ar-H), 7.82 (d, 2H, Ar-H), 8.00 [s, 2H, $\text{CH}=\text{N}(\text{O})$]. — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 14.6$ (q), 28.3 [q, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 40.1 (d, C-3/C-3'), 58.3 (s, C-2/C-2'), 69.4 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 132.4 [d, $J = 196 \text{ Hz}$, $\text{CH}=\text{N}(\text{O})$], 202.4 (s, C-1/C-1'), 123.3, 123.9, 127.7, 134.3 (4 d, Ar-C), 136.9, 156.1 (2 s, Ar-C). — MS (FD): $m/z = 488$ (M^+ , 36%). — meso-Form: Ausb. 15%, Schmp. 168 – 169°C . — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.32$ (d, 6H, CH_3), 1.50 [s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 4.47 (q, 2H, 3-, 3'-H), 6.25 [s, 2H, $\text{CH}=\text{N}(\text{O})$], 7.41 (t, 2H, Ar-H), 7.54 (d, 2H, Ar-H), 7.61 (t, 2H, Ar-H), 7.86 (d, 2H, Ar-H). — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 15.4$ (q), 27.7 [q, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 42.1 (d, C-3/C-3'), 59.9 (s, C-2/C-2'), 69.5 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 129.6 [d, 180 Hz, $\text{CH}=\text{N}(\text{O})$], 201.6 (s, C-1/C-1'), 123.4, 124.2, 127.5, 134.7 (4 d, Ar-C), 136.8, 156.9 (2 s, Ar-C). — MS (FD): $m/z = 488$ (M^+ , 100%).

(Octahydro-2,2'-dioxo-3,3'-bifuran-3,3'-diyl)bis(N-methylen-tert-butylamin)-N,N'-dioxid (8Ga) wurde durch Oxidation (6 h) von 1.85 g (10 mmol) 5Ga mit 5 g Bleidioxid in 150 ml Chloroform als Gemisch von rac- und meso-Form in 75% (1.39 g) Ausb. erhalten. Schmp. 150 – 154°C . — rac-Form: IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1760 \text{ cm}^{-1}$ (C=O). — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.50$ [s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 2.19–2.26 (m, 2H), 2.47–2.55 (m, 2H), 4.35–4.41 (m, 2H), 4.66–4.73 (m, 2H), 7.59 [s, 2H, $\text{CH}=\text{N}(\text{O})$]. — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 27.8$ [q, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 28.6 (t, C-4/C-4'), 51.1 (s, C-3/C-3'), 66.9 (t, C-5/C-5'), 69.0 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 131.3 [d, $J = 189 \text{ Hz}$, $\text{CH}=\text{N}(\text{O})$], 175.8 (s, C-2/C-2'). — meso-Form: IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1740 \text{ cm}^{-1}$ (C=O). — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.49$ [s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], ca. 2.2 (m, 2H), 2.63 (m, 2H), 4.31–4.34 (m, 2H), 4.63–4.66 (m, 2H), 7.06 [s, 2H, $\text{CH}=\text{N}(\text{O})$]. — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 27.8$ [q, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 28.7 (t, C-4/C-4'), 52.0 (s, C-3/C-3'), 66.6 (t, C-5/C-5'), 70.4 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 129.6 [d, $J = 182 \text{ Hz}$, $\text{CH}=\text{N}(\text{O})$], 173.1 (s, C-2/C-2'). — MS (EI): $m/z = 368$ (M^+ , 5.5%).

$\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_6$ (368.4) Ber. C 58.68 H 7.68 N 7.61
Gef. C 58.29 H 7.52 N 7.54

(Octahydro-2,2'-dioxo-3,3'-bifuran-3,3'-diyl)bis(N-methylenisopropylamin)-N,N'-dioxid (8Gf): Darstellung analog 8Ga; Ausb. 75% Schmp. 130 – 132°C ; Gemisch von rac- und meso-Form im ungefähren Verhältnis 6:1. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1760 \text{ cm}^{-1}$ (C=O). — rac-Form: $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.39$ [d, $J = 6.5 \text{ Hz}$, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.43 [d, $J = 6.5 \text{ Hz}$, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 2.19–2.29 (m, 2H), 2.50–2.59 (m, 2H), 4.19 [sept, $J = 6.5 \text{ Hz}$, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 4.35–4.43 (m, 2H), 4.67–4.75 (m, 2H), 7.51 [s, 2H, $\text{CH}=\text{N}(\text{O})$]. — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 20.5$ [q, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 28.7 (t, C-4/C-4'), 50.7 (s, C-3/C-3'), 65.7 [d, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 67.0 (t, C-5/C-5'), 132.6 [d, $J = 191 \text{ Hz}$, $\text{CH}=\text{N}(\text{O})$], 173.6 (s, C-2/C-2'). — meso-Form: Es waren nur einzelne Signale zu identifizieren; $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7.01$ [s, $\text{CH}=\text{N}(\text{O})$]. — $^{13}\text{C-NMR}$: 29.0 (t, C-4/C-4'), 51.9 (s, C-3/C-3'), 66.3, 66.7, 131.5 [d, $\text{CH}=\text{N}(\text{O})$], 173.0 (s, C-2/C-2'). — MS (EI): $m/z = 340$ (M^+ , 7.4%).

N-tert-Butyl-2-[2-(tert-butyliminomethyl)-3-oxobicyclo[2.2.1]hept-2-yl]-4-oxo-3-oxabicyclo[3.2.1]octan-2-carboxamid (10): Oxi-

dation von 1.0 g (4.8 mmol) **5Ba** mit 10 g Bleidioxid in 150 ml Dichlormethan ergab nach 15 h 0.64 g (64%) **10** als farblose Kristalle vom Schmp. 190–193 °C (aus Diethylether/Pentan). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3365 (NH), 1753 (C=O und O–C=O), 1668 cm^{-1} (HN–C=O). – $^1\text{H-NMR}$: δ = 1.16 [s, 9H, C(CH₃)₃], 1.44 [s, 9H, C(CH₃)₃], 1.25–1.91 (m, 10H), 2.18 (m, 1H), 2.62 (m, 2H), 2.90 (m, 2H), 3.32 (m, 1H), 6.59 (s, 1H, NH), 7.68 [s, CH=N(O)]. – $^{13}\text{C-NMR}$: 21.8, 25.3, 25.5, 28.9, 29.4, 34.2 (6 t, der beiden Bicyclen), 39.1, 42.3, 44.3, 51.5 (4 d der beiden Bicyclen). – 28.7 [q, C(CH₃)₃], 29.1 [q, C(CH₃)₃], 51.9 [s, C(CH₃)₃], 57.4 [s, C(CH₃)₃], 64.8 (s, C-2'), 90.4 (s, C-2), 155.8 (d, N=CH), 170.2 und 172.0 (s, C-4 und N–C=O), 209.4 (s, C-3'). – MS (EI): m/z (%) = 416 [M^+] (5), 316 [M^+ – tBuNHCO] (100), 260 [M^+ – (tBuNHCO + C₄H₈)] (20), 136 [C₈H₁₀NO] (29), 112 (49).

C₂₄H₃₆N₂O₄ (416.6) Ber. C 69.20 H 8.71 N 6.73
Gef. C 68.53 H 8.51 N 6.63

Kristallstrukturanalyse²¹⁾ von **10**: Von einer Lösung von 500 mg **10** in 200 ml Diethylether ließ man bei Raumtemperatur das Lösungsmittel langsam verdunsten, bis sich Kristalle abschieden. Ein quaderförmiger farbloser Kristall von **10** (ca. 0.77 × 0.28 × 0.18 mm) wurde mit Cu-K_α-Strahlung (Graphitmonochromator) auf einem Vierkreisdiffraktometer (CAD4, Enraf-Nonius) bei 293 K vermessen. Die triklinen Gitterkonstanten (Raumgruppe P $\bar{1}$, Z = 2) wurden aus den Beugungswinkeln von 25 starken Reflexen zu $a = 8.096(1)$, $b = 9.765(2)$, $c = 16.539(2)$ Å, $\alpha = 78.21(1)^\circ$, $\beta = 77.51(1)^\circ$, $\gamma = 77.88(1)^\circ$ verfeinert; $d_c = 1.159 \text{ gcm}^{-3}$. Mit ω -Scans

Tab. 6. Atomparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [Å^2] für **10** (ohne H-Atome)

$$U_{\text{eq}} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$$

Atom	x	y	z	U _{eq}
C1	0.5810(5)	0.0209(4)	0.2758(3)	0.079(2)
C2	0.6850(5)	0.1286(4)	0.2454(2)	0.056(2)
O2	0.6380(3)	0.2465(3)	0.2038(1)	0.071(1)
C3	0.8692(4)	0.0553(3)	0.2756(2)	0.042(1)
C4	0.8386(5)	-0.0938(3)	0.3222(2)	0.053(1)
C5	0.7053(5)	-0.0681(4)	0.4031(2)	0.072(2)
C6	0.5297(5)	0.0192(4)	0.3711(3)	0.094(2)
C7	0.7264(5)	-0.1245(4)	0.2688(2)	0.075(2)
C8	0.9013(5)	0.1366(3)	0.3359(2)	0.049(1)
N1	0.7952(4)	0.2535(3)	0.3574(2)	0.058(1)
C9	0.8323(6)	0.3242(4)	0.4197(2)	0.073(2)
C91	0.7136(9)	0.2970(6)	0.4990(3)	0.215(5)
C92	0.7866(7)	0.4830(4)	0.3870(3)	0.132(3)
C93	1.0181(8)	0.2729(5)	0.4354(3)	0.191(4)
C11	0.9916(7)	0.2646(5)	0.0580(3)	0.093(2)
C12	0.9122(6)	0.1424(4)	0.0651(2)	0.073(2)
O12	0.8231(4)	0.1325(3)	0.0183(2)	0.089(1)
O13	0.9553(3)	0.0269(2)	0.1275(1)	0.053(1)
C13	1.0277(5)	0.0370(3)	0.1989(2)	0.045(1)
C14	1.1187(5)	0.1593(3)	0.1770(2)	0.059(2)
C15	1.2716(6)	0.1302(4)	0.1029(2)	0.090(2)
C16	1.1876(8)	0.2075(5)	0.0246(3)	0.121(3)
C17	0.9916(5)	0.3023(4)	0.1429(2)	0.076(2)
C18	1.1710(5)	-0.1077(3)	0.2200(2)	0.048(1)
O18	1.2423(3)	-0.1180(2)	0.2801(1)	0.062(1)
N11	1.2048(4)	-0.2112(3)	0.1719(2)	0.053(1)
C19	1.3374(5)	-0.3587(4)	0.1834(2)	0.059(2)
C191	1.3291(7)	-0.4397(4)	0.1176(3)	0.135(3)
C192	1.5177(5)	-0.3438(4)	0.1726(3)	0.125(3)
C193	1.2931(6)	-0.4387(4)	0.2688(2)	0.117(2)

über (0.8 + 0.35 tg Θ)^o – und zusätzlich jeweils 25% vor und nach jedem Reflex zur Untergrundbestimmung – wurden bei variabler Meßzeit mit max. 20 s/Reflex insgesamt 3221 Reflexe bis $\Theta = 55^\circ$ (+h, ±k, ±l) vermessen, von denen 2308 unabhängige Reflexe mit $F_o \geq 3\sigma$ verwendet wurden. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden⁹⁾ und Differenz-Fouriersynthesen gelöst und mit anisotropen Auslenkungsfaktoren für alle Nicht-H-Atome verfeinert¹⁰⁾. Die H-Atome wurden auf berechneten Lagen „reitend“ mit gruppenweise gemeinsamen isotropen Auslenkungsparametern mit einbezogen. Die Lage des H-Atoms an N11 wurde einer Differenz-Fourier-Synthese entnommen. Nach Einführung einer empirischen Extinktionskorrektur [$F_c(\text{korrr}) = F_c(1 - \epsilon F_c^2/\sin \Theta)$ mit $\epsilon = 1.7 \times 10^{-6}$] und Verwendung von Gewichten $w = 1/\sigma^2(F_o)$ ergaben sich die Zuverlässigkeitsfaktoren $R = 0.0605$ bzw. $wR = 0.0450$. Die maximale Parameterverschiebung im letzten Cyclus der Verfeinerung (Minimalisierung von $\sum(|F_o| - |F_c|)^2$) betrug das 0.005fache der Standardabweichung; die maximale (minimale) Restelektronendichte in einer abschließenden Differenzfouriersynthese war 0.21 (–0.21) e/Å³. Die Atomparameter sind in Tab. 6 aufgeführt, die wichtigsten Bindungslängen und -winkel in Tab. 7.

Tab. 7. Bindungslängen [Å] und ausgewählte Bindungswinkel [$^\circ$] in **10**

C1 - C2	1.499(6)	C1 - C6	1.540(6)
C1 - C7	1.526(6)	C2 - C3	1.569(5)
C2 - O2	1.203(4)	C3 - C4	1.572(5)
C3 - C8	1.505(5)	C3 - C13	1.589(5)
C4 - C5	1.533(5)	C4 - C7	1.527(6)
C5 - C6	1.541(6)	C8 - N1	1.248(4)
C9 - N1	1.479(5)	C9 - C91	1.481(7)
C9 - C92	1.484(5)	C9 - C93	1.484(8)
C11 - C12	1.505(7)	C11 - C16	1.518(8)
C11 - C17	1.522(6)	C12 - O12	1.203(5)
C12 - O13	1.372(4)	C13 - O13	1.460(4)
C13 - C14	1.543(5)	C13 - C18	1.538(5)
C14 - C15	1.539(6)	C14 - C17	1.522(5)
C15 - C16	1.535(6)	C18 - O18	1.226(4)
C18 - N11	1.335(4)	C19 - N11	1.492(4)
C19 - C191	1.495(6)	C19 - C192	1.484(6)
C19 - C193	1.499(5)		
C2 - C1 - C6	106.0(3)	C2 - C1 - C7	101.6(3)
C6 - C1 - C7	102.4(3)	O2 - C2 - C1	126.5(4)
O2 - C2 - C1	126.7(4)	C1 - C2 - C3	106.8(3)
C2 - C3 - C4	98.5(3)	C2 - C3 - C8	113.2(3)
C2 - C3 - C13	111.5(3)	C4 - C3 - C8	110.3(3)
C4 - C3 - C13	113.7(3)	C8 - C3 - C13	109.3(3)
C3 - C4 - C7	103.3(3)	C3 - C4 - C5	109.8(3)
C7 - C4 - C5	100.5(3)	C4 - C5 - C6	103.3(3)
C1 - C6 - C5	102.8(3)	C1 - C7 - C4	94.3(3)
C3 - C8 - N1	123.5(3)	C8 - N1 - C9	120.4(3)
C12 - C11 - C16	107.4(4)	C12 - C11 - C17	112.7(3)
C16 - C11 - C17	102.8(4)	O13 - C12 - O12	116.9(4)
O13 - C12 - C11	116.8(4)	O12 - C12 - C11	126.2(4)
C13 - O13 - C12	122.5(3)	C3 - C13 - O13	106.5(3)
C3 - C13 - C14	115.4(3)	C3 - C13 - C18	108.3(3)
O13 - C13 - C14	110.7(2)	O13 - C13 - C18	108.8(2)
C14 - C13 - C18	107.0(3)	C13 - C14 - C17	109.9(3)
C13 - C14 - C15	111.3(3)	C17 - C14 - C15	102.7(3)
C14 - C15 - C16	105.2(4)	C11 - C16 - C15	104.1(4)
C11 - C17 - C14	98.8(3)	C13 - C18 - O18	116.9(3)
C13 - C18 - N11	117.2(3)	O18 - C18 - N11	125.9(3)
C18 - N11 - C19	124.7(3)		

N- $\langle(5,5a,7,9,13b,13c\text{-Hexahydro-7-methyl-5,9-dioxodiindeno}[2,1-d':1',2'-f][1,2]\text{oxazepin-5a-yl})\text{methylen}\rangle\text{methylamin-}N\text{-oxid (12e)}$: 1.89 g (10 mmol) Nitron **6De** wurden in 100 ml Chloroform mit 5 g Bleidioxid 5 h unter heftigem Rühren oxidiert. Man zentrifugierte die Bleisalzrückstände ab und engte das Lösungsmittel ein.

Behandeln mit Diethylether ergab in 52% Ausb. (0.98 g) einen farblosen Feststoff vom Schmp. 193 °C (Zers.). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1710 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz): δ = 3.09 (s, 3H, 7- CH_3), 3.80 (s, 3H, CH_3 , Nitron), 4.69/5.00 (d, J = 3.2 Hz, 1H/m, 1H, 13b- und 13c-H), 6.95/7.02 [d, nJ = 1.5 Hz, 1H/d, mJ = 0.6 Hz, 1H, 8-H und $\text{CH}=\text{N}(\text{O})$]; Signale der Ar-H: δ = 5.97 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.15 (t, 1H), 7.27 (t, 1H), 7.56 (t, 1H), 7.71 (d/t, 2H), 7.78 (d, 1H), 7.90 (d, 1H); Signale der Ar-H in CD_2Cl_2 : δ = 5.91 (d, 1H), 7.11 (t, 1H), 7.21 (t, 1H), 7.47 (t, 1H), 7.58 (d, 1H), 7.65 (t, 1H), 7.74 (d, 2H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz): δ = 41.2/49.4 (d/d, C-13b und C-13c), 44.1 (q, 7- CH_3), 52.1 (q, CH_3 , Nitron), 88.6 (s, C-5a), 114.2 (s, C-8a), 135.5/142.5 [d, J = 187 Hz/d, J = 171 Hz, C-8 und $\text{CH}=\text{N}(\text{O})$], 191.3 (s, C-9), 197.3 (s, C-5), 123.5, 124.0, 124.9, 125.1, 128.2 (etwa doppelte Intensität), 133.5, 135.2 (7 d, Ar-C), 135.9, 140.2, 150.0, 151.3 (4 s, Ar-C). — MS (FD): m/z = 374 (M^+ , 100%).

$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$ (374.4) Ber. C 70.58 H 4.84 N 7.48

Gef. C 70.21 H 4.85 N 7.15

N-<[5,5a,7,9,13b,13c-Hexahydro-5,9-dioxo-7-phenyldiindeno[2,1-d:1',2'-f]] [1,2]oxazepin-5a-yl)methylen>-phenylamin-*N*-oxid (**12d**): Herstellung analog **12e** mit 2.51 g (10 mmol) **6Dd** und 5 g Bleidioxid in 500 ml Chloroform (48 h). Säulenchromatographie (Silicagel Woelm, Aktivitätsstufe 2.5, Laufmittel Essigsäure-ethylester) ergab in 56% Ausb. (1.4 g) einen gelben Feststoff vom Schmp. 126–127 °C. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1730 cm^{-1} (C=O). — $^1\text{H-NMR}$: δ = 5.00/5.26 (d, J = 3.0 Hz, 1H/m, 1H, 13b- und 13c-H), 6.05 (d, J = 8 Hz, Ar-H), 7.14–8.03 [m, 20H, 8-H, $\text{CH}=\text{N}(\text{O})$ und Ar-H]. — $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 41.6/49.5 (d/d, C-13b und C-13c), 90.3 (s, C-5a), 115.0 (s, C-8a), 191.7 (s, C-9), 196.0 (s, C-5), 117.0–151.1 [16 d und 6 s von C-8, $\text{CH}=\text{N}(\text{O})$ und Ar-C]. — MS (EI): m/z = 498 (M^+ , 11%).

N-<[7-(4-*tert*-Butylphenyl)-5,5a,7,9,13b,13c-hexahydro-5,9-dioxodiindeno[2,1-d:1',2'-f]] [1,2]oxazepin-5a-yl)methylen>-(4-*tert*-butylphenyl)amin-*N*-oxid (**12c**): Herstellung analog **12e** mit 3.07 g (10 mmol) **6Dc** und 5 g Bleidioxid in 200 ml Chloroform (72 h); Ausb. 0.92 (30%), gelber Feststoff vom Schmp. 193–195 °C aus Diethylether. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1725 cm^{-1} (C=O), 1683, 1614, 1597, 1512, 1250, 1213, 729. — $^1\text{H-NMR}$: δ = 1.30 [s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.35 [s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 4.98/5.25 (d, J = 3.2 Hz, 1H/m, 1H, 13b- und 13c-H), 7.56/7.72 [d, nJ = 1.5 Hz, 1H/s, 1H, 8-H und $\text{CH}=\text{N}(\text{O})$]; Signale der Ar-H: δ = 6.03 (d, 8 Hz), 7.19 (d), 7.20 (t), 7.36 (d), 7.48 (d), 7.55 (t), 7.69 (t), 7.74 (d), 7.81 (d), 7.93 (d) (insgesamt 16H). — $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 31.3 [q, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 31.5 [q, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 34.4 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 34.9 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 41.6/49.6 [d/d, C-13b und C-13c], 90.2 (s, C-5a), 114.9 (s, C-8a), 132.5/136.6 [d, J = 188 Hz/d, J = 173 Hz, C-8 und $\text{CH}=\text{N}(\text{O})$], 191.5 (s, C-9), 196.7 (s, C-5); 117.5, 120.8, 123.8, 124.0, 125.1, 125.15, 126.0, 126.05, 128.25, 128.3, 133.7, 135.3 (12 d, Ar-C), 135.9, 140.3, 140.7, 143.2, 148.7, 150.0, 151.2, 154.7 (8 s, Ar-C). — MS (FD): m/z = 610 (M^+ , 100%). — MS (EI): m/z = 305 ($\text{M}^+/2$, 65%), 290 (100%).

[Methylen- ^{13}C , 8- ^{13}C]-**12c** ($^{13}\text{C}_2$ -**12c**): [^{13}C]-Ameisensäure-ethyl-ester wurde aus [^{13}C]-Natriumformat (Aldrich, 99% ^{13}C -Gehalt) und Triethylphosphat dargestellt¹⁹. Bei der Umsetzung des Esters mit Indanon zu [Methylen- ^{13}C]-**4D**²⁰ wurde in diesem Fall Natriumhydrid als Base verwendet und die Reaktionsmischung 48 h bei Raumtemp. gerührt. Die Umsetzung von [^{13}C]-**4D** mit *N*-(4-*tert*-Butylphenyl)hydroxylamin und die Oxidation des dabei gebildeten [Methylen- ^{13}C]-**6Dc** erfolgte in der üblichen Weise. — Im Vergleich zu **12c** veränderte spektroskopische Daten: IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1672 (Δ = 11), 1605 (Δ = 9), 1591 (Δ = 6) cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$: δ = 7.56 (d, 1J = 169 Hz), 7.72 (d, 1J = 184 Hz). — $^{13}\text{C-NMR}$: Signale der markierten Atome: 132.5 und 136.6. Beobachtete ^{13}C , ^{13}C -Kopplung: 90.2 (d, 1J = 60.8 Hz), 114.9 (d, J = 79.5 Hz). — MS (EI): m/z = 306 ($\text{M}^+/2$, 46%), 291 (100%).

CAS-Registry-Nummern

(\pm)-**4A**: 122999-57-9 / (\pm)-**4B**: 122901-79-5 / (\pm)-**4C**: 123048-12-4 / **4D**: 122901-80-8 / (\pm)-**4E**: 122901-81-9 / (\pm)-**4E**: Na: 122901-83-1 / **4F**: 122901-82-0 / **4F**: Na: 122901-84-2 / **4G**: 78646-79-4 / **4G**: Na: 54211-97-1 / (\pm)-**5Aa**: 122901-45-5 / (\pm)-**5Ab**: 122901-47-7 / (\pm)-**5Ba**: 122901-49-9 / (\pm)-**5Ca**: 122901-50-2 / (\pm)-**5Ga**: 122901-52-4 / (\pm)-**6Aa**: 122901-46-6 / (\pm)-**6Ab**: 122901-48-8 / (\pm)-**6Ca**: 122901-51-3 / **6Da**: 122901-53-5 / **6Dc**: 122901-54-6 / **6Dc** [^{13}C]methylen: 122901-88-6 / **6Dd**: 122901-55-7 / **6De**: 122901-56-8 / (\pm)-**6Ea**: 122901-57-9 / **6Fa**: 122901-58-0 / **6Fc**: 122901-59-1 / (\pm)-**7Aa**: 122901-60-4 / (\pm)-**7Ba**: 122901-61-5 / (\pm)-**7Ca**: 122901-62-6 / **7Da**: 122901-63-7 / **7Dd**: 122901-64-8 / (\pm)-**7Ea**: 122901-65-9 / **7Fa**: 122901-66-0 / **7Fc**: 122901-67-1 / **7Ga**: 122901-68-2 / **7Gf**: 122901-85-3 / (\pm)-**8Da**: 122999-54-6 / (*meso*)-**8Da**: 122999-55-7 / (\pm)-**8De**: 122999-56-8 / **8Ea**: 122901-69-3 / (\pm)-**8Ga**: 122901-70-6 / (*meso*)-**8Ga**: 122901-71-7 / (\pm)-**8Gf**: 122901-72-8 / (*meso*)-**8Gf**: 122901-89-7 / **9Aa**: 122901-73-9 / **9Ab**: 122901-74-0 / **9Bc**: 122924-19-0 / **9Fc**: 122924-20-3 / (\pm)-**10**: 122901-78-4 / **12c**: 122901-75-1 / **12d**: 122901-76-2 / **12e**: 122901-77-3 / *t*BuNHOH: 16649-50-6 / *t*BuNHOH·HCl: 57497-39-9 / *p*-*t*Bu $\text{C}_6\text{H}_4\text{NHOH}$: 13252-73-8 / PhNHOH: 100-65-2 / MeNHOH: 593-77-1 / *i*PrNHOH: 5080-22-8 / *p*-Me $\text{C}_6\text{H}_4\text{NHOH}$: 623-10-9 / 3-Methylenbicyclo[2.2.1]heptan-2-on: 5597-27-3 / 3-<[(4-*tert*-Butylphenyl)hydroxyamino]methyl>bicyclo[2.2.1]heptan-2-on: 122901-86-4 / 3-<[(4-*tert*-Butylphenyl)hydroxyamino]methyl>bicyclo[2.2.1]heptan-2-on (cyclisches Halbacetal): 122901-87-5

- H. G. Aurich, W. Keßler, *Chem. Ber.* **122** (1989) 2395.
- ^{2a)} H. G. Aurich, K.-D. Möbus, *Tetrahedron* **45** (1989) 5815. — ^{2b)} H. G. Aurich, M. Schmidt, Th. Schwerzel, *Chem. Ber.* **118** (1985) 1105, und dort zitierte frühere Arbeiten.
- H. G. Aurich, O. Bubenheim, W. Keßler, K.-D. Mogendorf, *J. Org. Chem.* **53** (1988) 4997.
- ^{4a)} B. Princ, O. Exner, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **44** (1979) 2221. — ^{4b)} H. G. Aurich, J. Eidel, M. Schmidt, *Chem. Ber.* **119** (1986) 18.
- H. G. Aurich, O. Bubenheim, M. Schmidt, *Chem. Ber.* **119** (1986) 2756.
- H. G. Aurich, M. Schmidt, Th. Schwerzel, *Chem. Ber.* **118** (1985) 1086.
- H. G. Aurich, J. Eidel, M. Schmidt, *Chem. Ber.* **119** (1986) 36.
- Die gefundenen Werte von δ = 114–115 (s) und 132.5/135.5 oder 136.6/142.5 (d) wären gerade noch mit dem Indanon-System von **14** vereinbar, wenn man das unsubstituierte Cyclopendadienon als Modellverbindung heranzieht (berechnet für C-2: 118, für C-3: 145 ppm; H. O. Kalinowski, St. Berger, S. Braun, ^{13}C -NMR-Spektroskopie, Thieme-Verlag, Stuttgart 1984).
- G. M. Sheldrick, SHELXS-86, *Program for Crystal Structure Solution*, Göttingen 1986.
- G. M. Sheldrick, SHELX76, *Program for Crystal Structure Determination*, Cambridge 1976.
- E. Keller, SCHAKAL-88B, *A FORTRAN Program for the Graphic Representation of Molecular and Crystallographic Models*, Freiburg 1988.
- A. W. Bishop, L. Claisen, W. Sinclair, *Liebigs Ann. Chem.* **281** (1894) 314 (s. S. 394).
- Lit.¹²⁾ S. 331.
- L. L. Borer, R. L. Lintvedt, *Inorg. Chem.* **10** (1971) 2113.
- S. Ruhemann, S. I. Levy, *J. Chem. Soc.* **101** (1912) 2542.
- Dargestellt nach Lit.¹⁵⁾ 3,3-Dimethyl-1-indanon wurde dargestellt nach der Vorschrift von H. W. Thompson, B. S. Huegi, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1976**, 1603.
- Dargestellt nach Lit.¹⁵⁾ 3-Methyl-1-indanon wurde erhalten nach H. W. Thompson, B. S. Huegi, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1976**, 1603.
- C. R. Hutchinson, *J. Org. Chem.* **39** (1974) 1854.
- B. Kirste, H. Kurreck, W. Lubitz, H. Zimmermann, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 817.
- Die Vorschrift von Lit.¹⁵⁾ wurde entsprechend abgewandelt.
- Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54054, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[246/89]