

## 89. Über die Bildung von Dihydro-1,2-oxazin-*N*-oxiden durch intramolekulare Addition eines Nitronat-Anions an eine Carbonylgruppe

von Frank Kienzle\*, Jean-Yves Fellmann und Josef Stadlwieser<sup>1)</sup>

Pharmazeutische Forschungsabteilung der F. Hoffmann-La Roche & Co., AG, CH-4002 Basel

(17.II.84)

---

### The Formation of Dihydro-1,2-oxazine *N*-Oxides through an Intramolecular Addition of a Nitronate Anion to a Carbonyl Group

#### Summary

Highly substituted 4-keto-1-nitroalkanes cyclize under basic conditions to dihydro-1,2-oxazine *N*-oxides. These *N*-oxides are thermally unstable and decompose to 1,4-diketones. BF<sub>3</sub> catalyzes a similar decomposition, but probably *via* a different mechanism.

---

Aus Nitronaten **1** von 4-Keto-1-nitroalkanen entstehen beim vorsichtigen Ansäuern rasch die entsprechenden 4-Keto-1-nitronsäuren **2**, die sich dann langsamer zu den stabileren offenkettigen 4-Keto-1-nitroalkanen **3** tautomerisieren [1–4]. Ein ringtautomerer Dihydro-1,2-oxazin-*N*-oxid der generellen Formel **4** wurde nur in einem Fall (**5**) sicher nachgewiesen und isoliert [2] [5] (*Schema 1*). Als Gründe für das Auftreten von **5** wurden eine langsame Deprotonierung der in **5** axialen OH-Gruppe und eine sterische Hinderung bei der Protonierung des N-tragenden C-Atoms vermutet [2].

Wir haben nun gefunden, dass bei basenkatalysierter Anlagerung von Nitroalkanen **6** an 4,4-Dimethyl-2-cyclohexanon (**7**) neben den erwarteten offenkettigen Nitroverbindungen **8** auch Dihydro-1,2-oxazin-*N*-oxide **9** isoliert werden können (*Schema 2*). Das Verhältnis von **8** zu **9** hängt von der Grösse des Alkanrestes ab. Während eine Nitromethan-Anlagerung ausschliesslich zum offenen Produkt **8a** führt, gibt schon Nitroäthan als Hauptprodukt **9b**. Bei der Verwendung von 2-Methyl-1-nitropropan **6e** lässt sich nur **9e** isolieren.

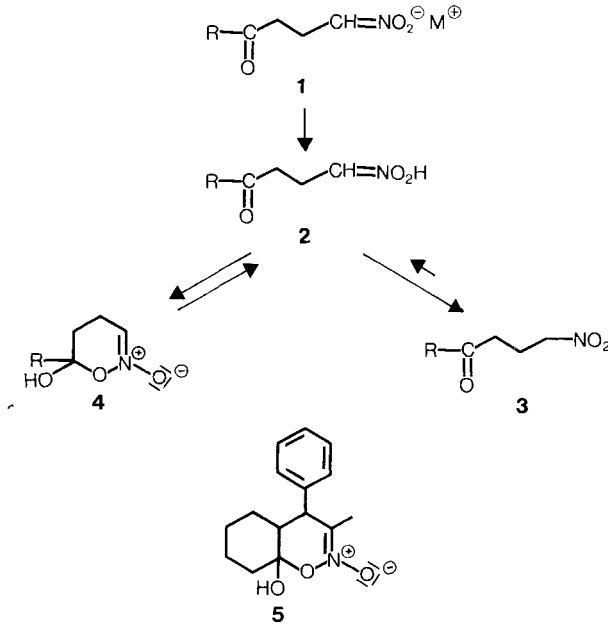
Bei den offenkettigen Nitroverbindungen **8** können Diastereoisomere auftreten. Im Falle von **8d** lassen sich zwei im DC unterscheidbare Verbindungen mit unterschiedlichen Schmp. isolieren. Sie zeigen sehr ähnliche, aber nicht identische <sup>1</sup>H-NMR- und IR-Spektren. Den endgültigen Beweis, dass es sich hierbei um Diastereoisomere handelt, erbringt ihre getrennte Behandlung zuerst mit Base, dann mit Säure: Aus reinen Ausgangsmaterialien entsteht neben Dihydro-1,2-oxazin-*N*-oxid **9d** jeweils auch das andere Isomere. Die genaue Konfiguration der beiden Isomeren lässt sich nicht feststellen.

*Strukturbeweis für 9.* Unser Strukturvorschlag stützt sich auf korrekte Elementaranalysen sowie die UV-, IR-, <sup>1</sup>H-NMR- und Massenspektren.

---

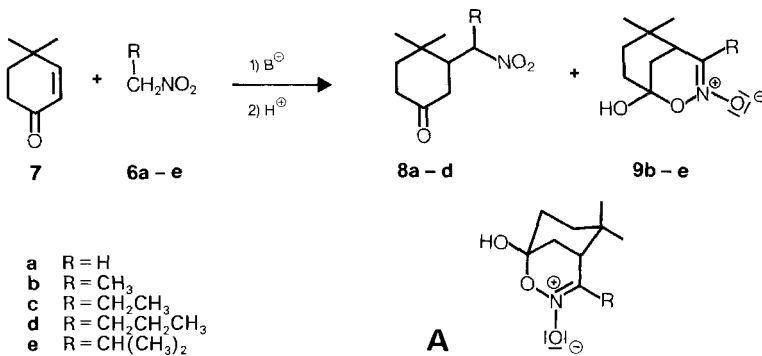
<sup>1)</sup> Jetzige Adresse: Universität Innsbruck, Institut für org. pharm. Chemie.

Schema 1



Die Verbindungen **9b–e** zeigen im UV-Spektrum (EtOH) eine starke Absorption bei 230–232 nm. Der für **5** veröffentlichte Wert beträgt 228 nm [2]. Im Gegensatz zu den offenkettigen Nitroverbindungen **8**, die im IR (KBr) keine Absorptionen im OH-Bereich, dafür eine starke Bande bei *ca.* 1710 (CO) und *ca.* 1550  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{NO}_2$ ) zeigen, finden wir bei **9b–d** eine OH-Absorption bei *ca.* 3100  $\text{cm}^{-1}$  (**9b**, 3046; **9c**, 3088; **9d**, 3107; **9e**, 3113  $\text{cm}^{-1}$ ), keine Bande im CO- (1650–1800  $\text{cm}^{-1}$ ) und  $\text{NO}_2$ -Bereich (1500–1580  $\text{cm}^{-1}$ ), dafür eine starke Absorption für C=N bei 1600 (**9b**), 1592 (**9c**, **9e**) und 1594  $\text{cm}^{-1}$  (**9d**). Dies ist in Übereinstimmung mit Literaturbefunden [5], wonach für **5** eine starke (C=N)-Absorption bei 1615  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet wurde. Alle offenkettigen Nitroverbindungen **8a–d** zeigen im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum für die Protonen, die sich am  $\text{NO}_2$ -tragenden C-Atom befinden, Signale zwischen 4 und 5 ppm. Die Spektren der Verbindungen **9b–e** dagegen weisen oberhalb 3 ppm, ausser dem der OH-Gruppe zuzuordnenden Signal bei *ca.* 6–7 ppm, keine weiteren Signale auf. Dies spricht klar dafür, dass das N-Atom doppelt an das sekundäre C-Atom gebunden sein muss. Die MS der Dihydro-1,2-oxazin-*N*-oxide **9b–e** zeigen kein Molekülion. Bei allen findet man jedoch ein  $[M-16]^+$ -Fragment (Intensität *ca.* 15%). Dieser O-Verlust im MS ist ziemlich charakteristisch für *N*-Oxide [6]. Die offenkettigen Nitroverbindungen

Schema 2



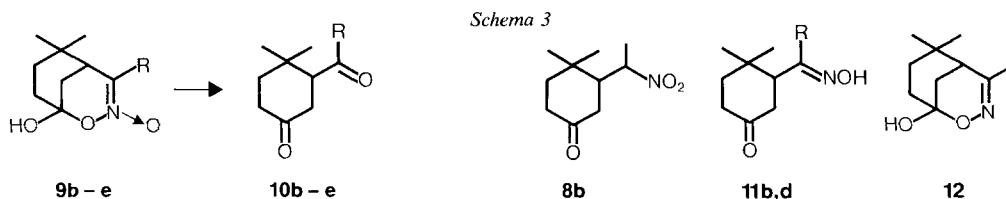
**8a–d** zeigen ebenfalls kein oder ein nur schwaches (*ca.* 1%) Molekülion. Man findet jedoch kein  $[M-16]^+$ -Fragment, dafür als schwerste Fragmente (Intensitäten *ca.* 10–15%) zwei, die durch Verlust von  $\text{NO}_2$  und  $\text{HNO}_2$  erklärt werden können.

Die Dihydro-1,2-oxazin-*N*-oxide **9b–e** geben in EtOH-Lösung beim Behandeln mit einer verdünnten  $\text{FeCl}_3$ -Lösung spontan die für Nitronsäuren charakteristische tiefrote Farbe (*Konowalov-Reaktion*) [7] [8]. Die offenkettigen Verbindungen reagieren nicht. Für weitere chemische Reaktionen, s. unten.

*Konfiguration von 9.* Anhand von Modellen kann man leicht zeigen, dass ein Ringschluss zu einem Dihydro-1,2-oxazin-*N*-oxid der Formel **9** nur axial möglich ist. Demnach muss die OH-Gruppe äquatorial angeordnet sein (s. **A** in *Schema 2*). Bei einer äquatorialen Nitroalkyl-Seitenkette wäre der Abstand des O-Atoms der  $\text{NO}_2$ -Gruppe zur (C=O)-Gruppe für einen Ringschluss zu gross.

*Chemische Reaktionen von 9.* Die Dihydro-1,2-oxazin-*N*-oxide sind relativ stabil. Sie können umgefällt und meistens sogar säulenchromatographisch gereinigt werden. Auf DC-Platten wandern sie mit Hexan/AcOEt 1:1 nur wenig ( $R_f$  *ca.* 0,1) vom Start weg (roter Fleck mit  $\text{FeCl}_3/\text{EtOH}$ ). Die offenkettigen Nitroverbindungen **8** sind viel weniger polar ( $R_f$  *ca.* 0,7; unsichtbar mit  $\text{FeCl}_3$ , aber (wie auch **9**) sichtbar mit  $\text{I}_2$ -Dampf).

Die Stabilität der Dihydro-1,2-oxazin-*N*-oxide **9** nimmt zwar mit der Grösse des Alkylrests R zu, alle jedoch wandeln sich in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung langsam in mehrere Produkte um. Beim Zerfall von **9c–e** isolierten wir nur die entsprechenden Hauptumwandlungsprodukte (**10c–e**<sup>2)</sup>. Im Falle der vergleichsweise instabilsten Verbindung **9b** untersuchten wir den Zerfall genauer. Als Hauptprodukt entsteht das Diketone **10b**; daneben bildet sich auch immer die zu erwartende offenkettige Nitroverbindung **8b**, und je nach Reaktionsbedingungen (s. unten) tritt auch das Mono-oxim **11b** als (*E/Z*)-Gemisch und dessen ringtautomeres Dihydro-1,2-oxazin **12** in wechselnden Mengen auf (*Schema 3*). Gelindes Erwärmen beschleunigt die Umwandlung. Für **9b** genügt jedoch schon Raumtemperatur, um es in *ca.* 2 Std. vollständig zu zerstören. In einem Fall hat sich sogar festes, getrocknetes **9b** spontan erwärmt, ist geschmolzen und hat unter Entwicklung eines mit  $\text{H}_2\text{O}$  nicht sauer reagierenden Gases ( $\text{N}_2\text{O}$ ?) hauptsächlich **10b** ergeben. Die thermische Zersetzung wird verlangsamt durch rigorosen  $\text{O}_2$ -Ausschluss und in Anwesenheit von wenig BHT (2,6-Di-(*tert*-butyl)-*p*-kresol).



**b–e:** s. *Schema 2*

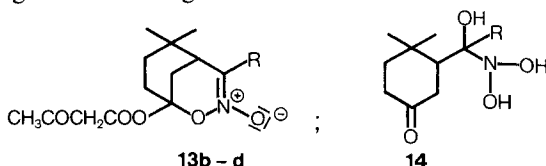
Diese Umwandlung **9**→**10** kann in Lösung durch Zugabe einer katalytischen Menge  $\text{BF}_3$ -ätherat auf wenige Minuten verkürzt werden. Die Anwesenheit einer Spur  $\text{H}_2\text{O}$  ist ebenfalls notwendig. Die zunächst farblose Lösung von **9** färbt sich bei  $\text{BF}_3$ -

<sup>2)</sup> Die flüssigen Diketone **10b–c** wurden als feste Dioxime charakterisiert.

Zugabe grün-blau.  $\text{BF}_3$ -katalysiert entsteht aus **9** fast ausschliesslich das Diketon **10**; bei thermischer Zersetzung tritt vermehrt – wie im Fall von **9b** gezeigt – **11** und **12** auf.

Die Struktur von **12** ergibt sich eindeutig aus analytischen und spektralen Daten. So ist im IR-Spektrum (KBr) keine CO-Absorption zu sehen. Das MS ist sehr ähnlich, aber nicht identisch mit dem von **11**. In Lösung wandelt sich das im DC schneller laufende **12** in das polarere **11** um. Im Gegensatz zu den Dihydro-1,2-oxazin-*N*-oxiden **9** sind Dihydro-1,2-oxazine vom Typ **12** häufig beobachtet worden [9–11].

Die thermische und säurekatalysierte Instabilität der Dihydro-1,2-oxazin-*N*-oxide macht es schwierig, chemische Reaktionen durchzuführen. So ist es nicht möglich, unter verschiedenen Bedingungen wie  $\text{Ac}_2\text{O}$ /Pyridin,  $\text{AcCl}$ /NaOH,  $\text{Ac}_2\text{O}$ / $\text{BF}_3$  oder  $\text{Ac}_2\text{O}$ /4-(Dimethylamino)pyridin die OH-Gruppe zu acetylieren. Man findet dabei immer neben Spuren von anderen, nicht näher identifizierten Verbindungen die schon oben erwähnten Umwandlungsprodukte. Mit Diketen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung in Anwesenheit von  $\text{Et}_3\text{N}$  lassen sich jedoch die öligen Acetoessigsäureester **13b–d** herstellen, die wie erwartet als Keto/Enolgemische vorliegen.

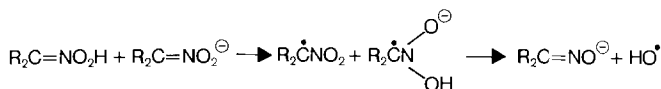


Eine saubere katalytische Hydrierung über Pd/C ist ebenfalls durch die Instabilität von **9** in Lösung erschwert. Es gelingt jedoch, **9d** in guter Ausbeute zum entsprechenden Mono-oxim **11d** zu hydrieren.

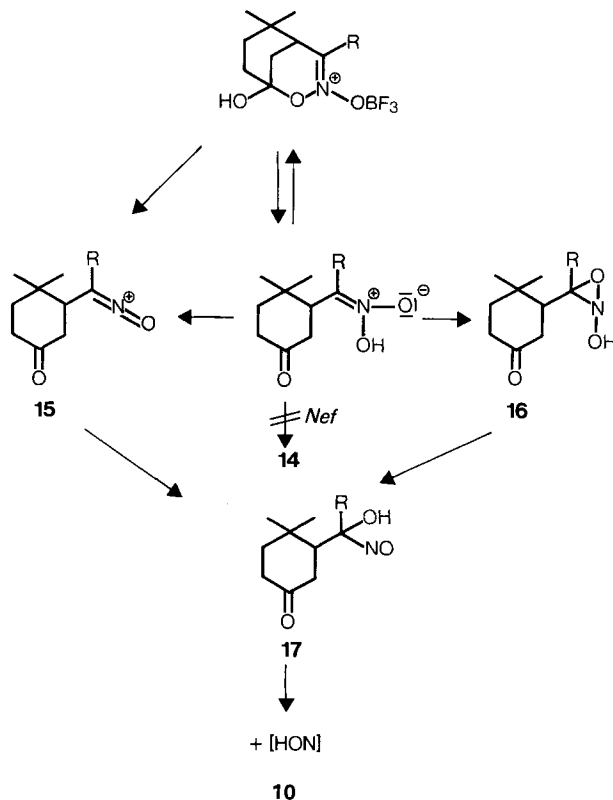
Die relative Stabilität der Dihydro-1,2-oxazin-*N*-oxide ist wahrscheinlich durch eine sterische Hinderung der Protonierung am  $\text{NO}_2$ -Gruppe-tragenden C-Atom bedingt. Ihre Isolierung wird ferner durch ihre Kristallisationsneigung begünstigt. Es wäre daher nicht konsequent, die thermische und säurekatalysierte Umwandlung von **9** nach **10** und **11** mit einer normalen *Nef*-Reaktion zu erklären. Diese müsste [12] zunächst über eine Zwischenverbindung **14** verlaufen, die durch Angriff von  $\text{OH}^-$  am hier sterisch gehinderten C-Atom entstehen würde.

Die Befunde lassen auch den Schluss zu, dass die thermische Zersetzung und die  $\text{BF}_3$ -katalysierte Umwandlung von **9** nach zwei verschiedenen Mechanismen ablaufen. Die thermische Zersetzung, die durch Zusatz eines Radikalfängers wie BHT verlangsamert wird, könnte radikalisch ablaufen. Dafür spricht auch die spontane Zersetzung von **9b**, die durch Sauerstoff- und Lichtausschluss verhindert werden kann. Es ist bekannt [13] [14], dass Nitro-Radikalanionen in festem Zustand und in Lösung leicht durch einen Elektronentransfer zwischen einer Nitronsäure und ihrem Anion, die ja hier eventuell vorliegen, gebildet werden; Oxime entstehen dabei als charakteristische Dissoziationsprodukte (*Schema 4*).

Schema 4



Schema 5



Die BF<sub>3</sub>-katalysierte Umwandlung 9→10 könnte über ein reaktives Kation 15 oder, was weniger wahrscheinlich, aber nicht auszuschliessen ist, über ein Oxiran 16 führen (Schema 5). Für beide Typen von reaktiven Zwischenverbindungen gibt es Literaturbeispiele. So werden instabile Oxazirane [15] [16] bei der Oxydation von primären Nitroalkanen mit Ac<sub>2</sub>O/NaOAc zu Carbonsäuren als Zwischenstufen vorgeschlagen [17]. Die BF<sub>3</sub>-katalysierte Umwandlung von Isoxazolin-*N*-oxiden in Indole, eine Reaktion, die unserer näher steht, verläuft anscheinend [18] über Kationen ähnlicher Art. Eine Nitrosoverbindung 17 ist sehr wahrscheinlich ein Zwischenprodukt, da die für Nitrosoverbindungen charakteristische grün-blaue Färbung bei der Reaktion jeweils zu beobachten ist. Das Zwischenprodukt 17 könnte sowohl aus 15 durch Anlagerung von OH<sup>-</sup> wie auch aus 16 durch Öffnung des Oxiranringes entstehen. Auch bei einer normal verlaufenden Nef-Reaktion würde 17 auftreten; allerdings würde sie über die Zwischenverbindung 14 entstehen. Ein Entscheid für den einen oder anderen Weg ist uns im Moment nicht möglich.

Wir danken folgenden Kollegen für zahlreiche spektroskopische und analytische Untersuchungen: Dr. G. Englert und Dr. W. Arnold (NMR), Dr. W. Vetter und W. Meister (MS), Dr. L. Chopard (IR), Frau Dr. M. Grosjean (UV), sowie Dr. A. Dirscherl (Mikroanalysen). Für hilfreiche Diskussionen danken wir Prof. J.E. Baldwin und Dr. A. Kaiser.

## Experimenteller Teil

*Allgemeines.* Org. Extrakte wurden über wasserfreiem  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und nach Filtration i.RV. bei 30–40°/15–20 Torr eingedampft. Schmp. sind nicht korrigiert. Sie wurden in einem Apparat nach *Tottoli* bestimmt. Dünnschichtchromatographie (DC) wurde mit DC-Fertigplatten Kieselgel  $F_{254}$  (*Merck*), Säulenchromatographie mit Kieselgel 60 (230–400 mesh; *Merck*) ausgeführt. Für alle Substanzen wurden korrekte Elementaranalysen (C, H und N) erhalten. Die leicht zu interpretierenden  $^1\text{H-NMR}$ - und IR-Spektren waren im Einklang mit den vorgeschlagenen Strukturen.

*Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der Dihydro-1,2-oxazin-N-oxide 9b–e.* Zu einer Lösung von 0,50 mol 4,4-Dimethyl-2-cyclohexanon (**7**) [19] und 0,55 mol Nitroalkan **6** in 300 ml abs. MeOH werden unter kräftigem Rühren langsam 0,55 mol NaOMe (30proz. in MeOH) getropft. Dabei tritt sofort ein weisser Niederschlag auf und die Temp. steigt auf 30–35°. Die entstehende Suspension wird 16 Std. unter Ar bei RT., dann noch 4 Std. unter Rückfluss gerührt. Der Reaktionsverlauf kann mittels DC verfolgt werden. Dabei wird eine Probe mit AcOEt verdünnt, vorsichtig mit 2N HCl angesäuert und im DC (AcOEt/Hexan 1:1) analysiert (**9b–e** mit  $\text{FeCl}_3$  rot). Die nun klare, hellgelbe Lösung wird abgekühlt und i.RV. bei 15 Torr eingengt bis eine deutliche Trübung auftritt. Das Gemisch wird nun mit etwas festem Eis versetzt, mit Eis/NaCl gekühlt und vorsichtig unter Rühren mit 2N HCl auf pH 2–3 angesäuert. Unter deutlicher Blaufärbung der Lösung wird das Dihydro-1,2-oxazin-N-oxid als feinkristalliner Niederschlag aus. Das abgenutzte Produkt wird 2mal auf der Nutsche in eiskaltem  $\text{H}_2\text{O}$  suspendiert und wieder abgesaugt. Dieser Prozess wird noch 2mal mit einem (3:1)-Gemisch Hexan/ $\text{Et}_2\text{O}$  wiederholt. Das Produkt wird darauf unter Lichtausschluss i.V. getrocknet. Die Verbindungen **9b–e** sind löslich in  $\text{EtOH}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$  und AcOEt und unlöslich in Hexan und  $\text{Et}_2\text{O}$ . Bei  $-20^\circ$  sind sie in fester Form haltbar. 1-Hydroxy-4,6,6-trimethyl-2-oxa-3-azabicyclo[3.3.1]non-3-en-3-oxid (**9b**): 54%, Schmp. 63–64°. 4-Äthyl-1-hydroxy-6,6-dimethyl-2-oxa-3-azabicyclo[3.3.1]non-3-en-3-oxid (**9c**): 51%, Schmp. 87°. 1-Hydroxy-6,6-dimethyl-4-propyl-2-oxa-3-azabicyclo[3.3.1]non-3-en-3-oxid (**9d**): 51%, Schmp. 85°. 1-Hydroxy-4-isopropyl-6,6-dimethyl-2-oxa-3-azabicyclo[3.3.1]non-3-en-3-oxid (**9e**): 32%, Schmp. 88–89°.

*Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der Diketone 10b–e.* Eine Lösung von 0,02 mol **9** in 50 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird unter Ar und Lichtausschluss zu gelindem Rückfluss erhitzt. Zur siedenden Lösung werden 0,5 ml  $\text{BF}_3$ -ätherat gegeben, wobei sofort eine grün-blaue Färbung auftritt. Nach 10 Min. werden 2 Tropfen  $\text{H}_2\text{O}$  zugegeben. Die Lösung entfärbt sich und ein Gas entweicht. Nach 1 Std. wird abgekühlt, die Lösung 1mal mit  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen, getrocknet und abgedampft. Der Rückstand wird chromatographisch mit AcOEt/Hexan 1:4 gereinigt; **10b–d** als Öle, Ausbeuten ca. 70%; kristalline Dioxim-Derivate. Nebenprodukte sind nicht isoliert, im Falle von **10b** jedoch im DC mit **11b** und **12** verglichen und so identifiziert worden. (2,2-Dimethyl-5-oxocyclohexyl)methylketon (**10b**): Dioxim, Schmp. 171°. Äthyl(2,2-dimethyl-5-oxocyclohexyl)keton (**10c**): Dioxim, Schmp. 152°. (2,2-Dimethyl-5-oxocyclohexyl)propylketon (**10d**): Dioxim; Schmp. 149°. (2,2-Dimethyl-5-oxocyclohexyl)isopropylketon (**10e**): Schmp. 36–37°.

*Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der offenkettigen Nitroverbindungen 8a–d.* Zu einem gerührten Gemisch aus 0,1 mol **7** und 0,11 mol **6** werden unter zeitweiligem Kühlen 46 g (0,11 mol) 40proz. Triton-B-Lösung (in  $\text{H}_2\text{O}$ ) getropft. Das Gemisch wird 18 Std. bei RT. und dann noch 5 Std. bei 50° gerührt. Die Lösung wird mit eiskaltem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  verdünnt und mit 200 ml kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  versetzt. Unter Rühren wird das Gemisch dann mit kalter N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  neutralisiert. Die org. Phase wird abgetrennt, mit kalter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand zeigt im DC (AcOEt/Hexan 2:1) neben nicht umgesetztem **7** ( $R_f$  ca. 0,4) die Anwesenheit von polarerem **8** ( $R_f$  ca. 0,3) neben **9** ( $R_f$  ca. 0,05) und **10** ( $R_f$  ca. 0,25). Die Produkte werden chromatographisch gereinigt. Im Falle von **6a** wird nur **8a** nachgewiesen, neben einer langsamer laufenden Substanz (Schmp. 147–148°), die 2 Moleküle **7** auf ein Molekül **6a** enthält, deren genaue Struktur jedoch nicht bestimmt worden ist. 4,4-Dimethyl-3-(nitromethyl)cyclohexanon (**8a**): 51%, Schmp. 53°. 4,4-Dimethyl-3-(1-nitroäthyl)cyclohexanon (**8b**): 40%, Schmp. 64°. 4,4-Dimethyl-3-(1-nitropropyl)cyclohexanon (**8c**): 3%, Schmp. 60–61°. 4,4-Dimethyl-3-(1-nitrobutyl)cyclohexanon (**8d**): 15%, Schmp. 52 und 98° (s. *Allgem. Teil*).

3-[1-(Hydroxyimino)butyl]-4,4-dimethylcyclohexanon (**11d**). Eine Lösung von 2,27 g (0,01 mol) **9d** in 50 ml i-PrOH und 1 ml  $\text{Et}_3\text{N}$  wird nach Zugabe von 200 mg 5proz. Pd/C bei RT. unter  $\text{H}_2$  geschüttelt. Nach Aufnahme von ca. 250 ml  $\text{H}_2$  wird der Katalysator abfiltriert und die Lösung eingedampft. Der Rückstand wird chromatographisch (AcOEt/Hexan 1:4) gereinigt und dann im Kugelrohr destilliert: 1 g **11d** Sdp. 185°/0,22 Torr; charakterisiert als kristallines Monobenzoat, Schmp. 88–89°.

*Thermische Zersetzung von 9b.* In einem mit einem  $\text{CaCl}_2$ -Rohr verschlossenen Rundkolben werden 30 g **9b** bei RT. stehen gelassen. Schon nach 1 Std. hat sich das farblose, kristalline **9b** in ein braunes, zähflüssiges Öl umgewandelt. Das DC zeigt neben geringen Mengen **9b** die Anwesenheit von wenig **8b**, als Hauptprodukt **10b**, daneben **11b** und **12**. Säulenchromatographisch (AcOEt/Hexan 1:4) werden isoliert und charakterisiert: 0,5 g

nicht ganz reines **8b**, 12 g **10b**, 3,5 g 3-[1-(Hydroxyimino)äthyl]-4,4-dimethylcyclohexanon (**11b**) als öliges (Z/E)-Gemisch, aus dem beim Stehen ein reines Isomeres mit Schmp. 96–98° auskristallisiert, und 40 mg 4,6,6-Trimethyl-2-oxa-3-azabicyclo[3.3.1]non-3-en-1-ol (**12**), Schmp. 120–121°.

*Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der Acetoacetate 13b–d.* In eine Lösung von 0,05 mol **9** in 150 ml abs. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> werden 0,055 mol Diketen gegeben. Unter Rühren werden dann 5 mmol Et<sub>3</sub>N zugetropft, wobei sich das Gemisch erwärmt. Nun wird 2 Std. unter gelindem Rückfluss erhitzt und dann das Lösungsmittel abgedampft. Der Rückstand wird chromatographisch (AcOEt/Hexan, 1:2) gereinigt. Alle 3 Substanzen **13b–d** werden als Öle in ca. 30–40proz. Ausbeute erhalten, die sich beim Erhitzen zersetzen. Sie reagieren wie erwartet mit FeCl<sub>3</sub> positiv.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] M.E. Kuehne & L. Foley, J. Org. Chem. 30, 4280 (1965).
- [2] A.T. Nielsen & T.G. Archibald, J. Org. Chem. 34, 1470 (1969).
- [3] A.T. Nielsen, in 'The Chemistry of the Nitro and Nitroso Groups', Part I, Ed. H. Feuer, Wiley Interscience, New York, 1969, S. 349.
- [4] E. Breuer, in 'Supplement F: The Chemistry of Amino, Nitroso and Nitro Compounds and their Derivatives', Part I, Ed. S. Patai, Wiley Interscience, New York, 1982, S. 459.
- [5] E.B. Hodge & R. Abbott, J. Org. Chem. 27, 2254 (1962).
- [6] R. Grigg & B.G. Odell, J. Chem. Soc. (B) 1966, 218.
- [7] M.I. Konowalov, Chem. Ber. 29, 2193 (1896).
- [8] E.W. Scott & J.F. Treon, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 12, 189 (1940).
- [9] R. Escale, R. Jacquier, B. Ly, F. Petrus & J. Verducci, Tetrahedron 32, 1369 (1976).
- [10] O.P. Shelyapin, I.V. Samartseva & L.A. Pavola, Zh. Org. Khim. 9, 2412 (1973).
- [11] F. Eiden & C. Schmitz, Arch. Pharm. 309, 1728 (1976).
- [12] M.F. Hawthorne, J. Am. Chem. Soc. 79, 2510 (1957).
- [13] N. Kornblum, in Ref. [4], Kapitel 10.
- [14] A.T. Nielsen, in Ref. [3], Kapitel 7.
- [15] C.J. O'Conner, E.J. Fendler & J.H. Fendler, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 1973, 1747.
- [16] T. Wieland & D. Grim, Chem. Ber. 96, 275 (1963).
- [17] A. McKillop & R.J. Kobylecki, Tetrahedron 30, 1365 (1974).
- [18] E. Kaji & S. Zen, Heterocycles 13, 187 (1979).
- [19] Y. Chan & W.W. Epstein, Org. Synth. 53, 48 (1973).