

## ADDITIONSREAKTIONEN DER NITROSOGRUPPE—VIII ORIENTIERUNG BEI DIENSYNTHESEN VON NITROSOBENZOLEN MIT 2-SUBSTITUIERTEN BUTADIENEN-1,3<sup>1</sup>

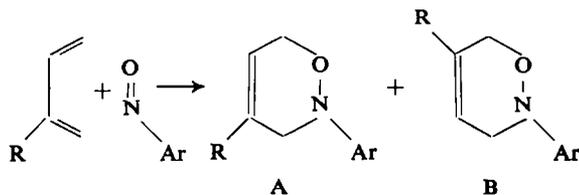
G. KRESZE und O. KORPIUN

Organisch-chenisches Institut der Technischen Hochschule, München

(Received 1 February 1966)

**Abstract**—Nitrosobenzenes add to 2-substituted butadienes to give, in most cases, 4-substituted 3,6-dihydro-1,2-oxazines. The structure of these adducts is proved by NMR-spectroscopy and chemical means. The kinetics of the Diels-Alder reaction of 2-arylbutadienes with *p*-chloro-nitrosobenzene has been studied.

IM RAHMEN UNSERER Versuche über die Orientierungsphänomene bei Diensynthesen mit Heteroatomdienophilen<sup>1,2</sup> bestimmten wir jetzt die Konstitution der Produkte, die bei der Diels-Alder-Reaktion von Nitrosobenzolen mit 2-substituierten Butadienen-1,3 entstehen. In allen Fällen ist im Prinzip die Bildung zweier isomerer Addukte, A bzw. B möglich.



### 1 Umsetzung von 2-Arylbutadienen mit Nitrosobenzolen

Umgesetzt wurden als 1-molare Lösungen in Methylenchlorid bei Zimmertemperatur 2-*p*-Chlorphenyl-, 2-Phenyl- und 2-*p*-Anisylbutadien jeweils mit *p*-Chlor- bzw. *p*-Methoxynitrosobenzol und Nitrosobenzol, ferner 2-*m*-Chlorphenyl- und 2-*p*-Tolylbutadien mit *p*-Chlornitrosobenzol. Die Reaktion von 2-Phenylbutadien wurde auch bei  $-15^{\circ}$  mit *p*-Chlornitrosobenzol durchgeführt, das Ergebnis war das gleiche wie bei Zimmertemperatur. Die Umsetzungen verliefen exotherm und mussten durch Kühlung gemässigt werden. Die Reinausbeuten an Addukten betragen 75–90%, Nebenprodukte waren Azoxybenzol (5–10%) und Teer. Die kristallinen Addukte waren dünnschichtchromatographisch einheitlich, ihre NMR-Spektren stimmten mit denen der Reaktionslösungen im Bereich der Methylengruppensignale überein, es sollte daher in allen Fällen nur *ein* Isomeres entstanden sein.

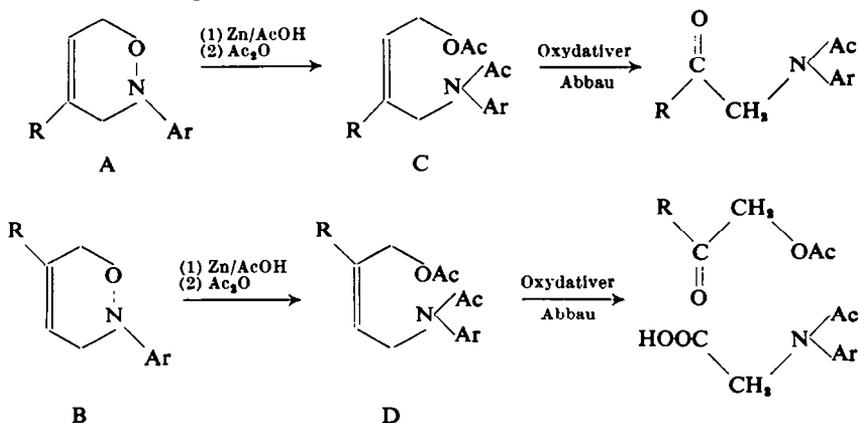
Zum Konstitutionsbeweis der Addukte verwendeten wir folgende Verfahren:

(a) Der Oxazinring wurde reduktiv (mit Zink und Eisessig) unter Bildung des 4-Aminobuten-(2)-ols-(1) aufgespalten und dieses, nach Schutz durch Acetylierung, oxydativ ( $O_3$  bzw.  $KMnO_4$ ) weiter abgebaut. Für das A- bzw. B-Isomere sind dabei

<sup>1</sup> 7. Mitt. vgl. G. Kresze und J. Firl, *Tetrahedron Letters* 1163 (1965).

<sup>2</sup> G. Kresze und J. Firl, *Tetrahedron* 19, 1329 (1963).

verschiedene Abbauprodukte zu erwarten:



In dieser Art wurden die Addukte aus 2-*p*-Chlorphenylbutadien und 2-Phenylbutadien mit *p*-Chlornitrosobenzol abgebaut. Wir erhielten als einzige Produkte *N-p*-Chlorphenacyl- bzw. *N*-Phenacyl-*p*-chloracetanilid in 84 bzw. 78% Ausbeute. Die genannten Addukte besitzen demnach die Struktur A.

(b) Die NMR-Spektren der Reduktionsprodukte der Addukte, der Aminobutenole sowie ihrer Diacetyl-derivate (prinzipiell mögliche Strukturen C bzw. D) sind in Tabelle 1 (ausser dem Aromaten- und Methylprotonenbereich) zusammengestellt. In beiden Substanzklassen sind zwei Methylenprotonensignale zu beobachten. Bei den freien Aminobutenolen erscheint das abgeschirmte als Singulett (isolierte CH<sub>2</sub>-Gruppe), das entschirmtere als Dublett (Kopplung mit dem olefinischen Proton, das als Triplett mit gleicher Kopplungskonstante,  $J = 7$  Hz, auftritt).

TABELLE 1. SIGNALLAGEN (PPM) DER METHYLENPROTONEN UND DES OLEFINPROTONS IN DEN NMR-SPEKTREN DER ABBAUPRODUKTE DER ADDUKTE

Addukt aus:	2- <i>p</i> -Chlorphenylbutadien und <i>p</i> -Chlornitrosobenzol			2- <i>p</i> -Anisylbutadien und <i>p</i> -Methoxynitrosobenzol		
	—CH <sub>2</sub> —N	—CH <sub>2</sub> —O—	—CH=	—CH <sub>2</sub> —N	—CH <sub>2</sub> —O—	—CH=
Protonensignale	—	—	—	—	—	—
Aufspaltung	s	d	t	s	d	t
Aminobutenole	3·87	4·20	5·94	3·83	4·15	5·90
<i>N,O</i> -Diacetyl- derivate der Aminobutenole	4·90	4·43	5·97	4·84	4·34	5·72
<i>N</i> -Acetyl-amino- butenole	4·86	4·15	5·97	4·84	4·08	5·92
<i>N</i> -Acetyl- <i>O</i> -tri- fluoracetyl- aminobutenole	4·80	4·95	5·90	—	—	—

s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett

Zur Zuordnung haben wir die *O*-Acetylgruppe in den Diacetyl-derivaten selektiv durch Behandlung mit NaOCH<sub>3</sub> in Methanol abgespalten. In den dabei gebildeten

N-Acetylverbindungen liegt das Singulett etwa an der gleichen Stelle wie in den O,N-Diacetylderivaten. Es ist also der  $-\text{CH}_2-\text{N}(\text{COCH}_3)-\text{Ar}$ -Methylengruppe zuzuordnen. Das entschirmtere Signal, das Dublett, ist dagegen im Vergleich zu den Diacetylderivaten verschoben und tritt (wie auch das Triplett für das Olefin-Proton) bei etwa der gleichen Verschiebung wie in den Aminobutenolen selbst auf. Dieses Signal ist daher auf die  $-\text{CH}_2-\text{O}$ -Methylengruppe zurückzuführen. In einigen Fällen haben wir das N-Acetylaminobutenol schliesslich am O-Atom trifluoracetyliert. Wieder wird die  $\text{CH}_2-\text{N}$ -Protonenresonanz nur geringfügig beeinflusst, dagegen wird das  $-\text{CH}_2-\text{O}$ -Signal stark zu niedrigeren Feldstärken verschoben.

Da die Zuordnung der Signale feststeht, kann man aus der *Aufspaltung* auf die Stellung des Substituenten schliessen: Hat das Addukt die Form A, so sollte in den Aminobutenolderivaten die  $-\text{CH}_2-\text{O}-$  Resonanz durch Kopplung mit dem vicinalen Olefinproton zum Dublett aufgespalten sein, das  $-\text{CH}_2-\text{N}$ -Signal ein Singulett sein. Nach unseren NMR-Spektren trifft dieser Fall zu.

Wir haben das Verfahren bei dem 2-*p*-Chlorphenylbutadien-*p*-Chlornitrosobenzol-Addukt ausprobiert, dessen Konstitution nach Verfahren (a) bestimmt worden war, und so das Vorliegen der Form A bestätigt. Das Verfahren (b) wurde besonders bei den in Abschnitt II besprochenen Verbindungen angewandt. Ebenso wurde die Struktur des 2-*p*-Anisylbutadien-*p*-Methoxynitrosobenzol-Addukts nach Verfahren (b) bestimmt. Die Daten in Tabelle 1 zeigen, dass auch in diesem Fall ein Addukt der Form A entstanden ist.

(c) Die NMR-Spektren der 2-Arylbutadiene mit anderen Nitrosobenzolen sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Die Spektren ähneln einander sehr. Die Aufspaltung

TABELLE 2. SIGNALLAGEN (PPM) DER NICHT-AROMATISCHEN PROTONEN IN DEN NMR-SPEKTREN DER ADDUKTE AUS 2-ARYLBUTADIENEN UND NITROSOBENZOLEN

2-X-Phenyl- butadien	<i>p</i> -Y-Nitroso- benzol	Zuordnung				
		$\text{CH}_2-\text{C}_{\text{Ar}}$	$\text{CH}_2\text{O}-\text{C}_{\text{Ar}}$	$-\text{CH}_2-\text{N}$	$-\text{CH}_2-\text{O}$	$-\text{CH}=\text{C}$
X = <i>p</i> -Cl	Y = Cl	—	—	4.02	4.57	6.15
<i>p</i> -Cl	H	—	—	3.99	4.52	6.11
<i>p</i> -Cl	OCH <sub>3</sub>	—	3.75	3.96	4.57	6.17
H	Cl	—	—	4.02	4.55	6.12
H	H	—	—	3.99	4.47	6.02
H	OCH <sub>3</sub>	—	3.62	3.94	4.51	6.08
<i>p</i> -OCH <sub>3</sub>	Cl	—	3.69	3.95	4.50	5.98
<i>p</i> -OCH <sub>3</sub>	H	—	3.72	4.03	4.56	6.05
<i>p</i> -OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	—	3.77	4.06	4.60	6.13
			3.79			
<i>p</i> -CH <sub>3</sub>	Cl	2.28	—	4.00	4.52	6.05
<i>m</i> -Cl	Cl	—	—	3.98	4.53	6.14

der Signale ist wegen der auch sonst bei ähnlichen Addukten beobachteten Allyl- und Homoallylkopplung komplex. Die Ähnlichkeit der Spektren lässt aber den Schluss zu, dass die in drei Fällen nachgewiesene Form A auch den anderen Addukten zukommt.

## II Umsetzung anderer 2-substituierter Diene mit *p*-Chlor-nitrosobenzol

Bei den Diels-Alder-Reaktionen von 2-Arylbutadienen mit Nitrosobenzolen beobachtet man nach unseren Versuchen eine ausgesprochene Isomerenspezifität:

es wird in allen Fällen nur ein Addukt, das der allgemeinen Form A entspricht, gebildet. Weder Chlor noch die Methoxygruppe als *p*-Substituent im Arylbutadien haben dabei Einfluss auf die Orientierung. Sie modifizieren nur die Geschwindigkeit der Cycloaddition (vergl. Abschnitt III). Auch polare Substituenten im Nitrosobenzol beeinflussen zwar die Geschwindigkeit, aber nicht die Orientierung. Wir prüften daher, ob polare Gruppen, die anstelle des Arylrestes *direkt* in 2-Stellung am Butadien stehen, einen stärkeren Effekt ausüben. Untersucht wurde dazu die Adduktbildung von *p*-Chlornitrosobenzol mit 2-Methyl-, 2-Chlor-, 2-Cyan-, 2-Trifluormethyl- und 2-Methoxybutadien. Hier lagen schon einige Ergebnisse anderer Autoren vor: Wichterle<sup>3</sup> stellte für das Addukt von Chloropren mit  $\alpha$ -Chlornitrosocyclohexan die Konstitution B fest. Arbusov<sup>4</sup> bewies für das Isopren-Nitrosobenzoladdukt die Konstitution A und nahm aus Analogiegründen für das Addukt mit 2-Methoxybutadien die gleiche Struktur an.

Die Umsetzungen der genannten 2-substituierten Butadiene (1-molar in Methylenchlorid bei Zimmertemperatur) mit *p*-Chlornitrosobenzol waren wesentlich weniger heftig als die der 2-Arylbutadiene. Die Ausbeuten an Addukt lagen niedriger (~50%). Die NMR-Spektren der Reaktionslösungen zeigten in dem Bereich, in dem die beiden Methylenprotonenarten der erwarteten Addukte Signale besitzen sollten, bei den 2-R-Butadienen mit R = CH<sub>3</sub>, Cl, CN und CF<sub>3</sub> für jede Protonenart nur jeweils *ein* Signal, das dem auch in den Reinprodukten (Tabelle 3) beobachteten

TABELLE 3. SIGNALLAGEN (PPM) DER NICHT-AROMATISCHEN PROTONEN IN DEN NMR-SPEKTREN DER ADDUKTE AUS 2-SUBSTITUIERTEN DIENEN UND *p*-CHLORNITROSOBENZOL

Zuordnung	Substituent						Intensität
	CN	CF <sub>3</sub>	Cl	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub> Isomeres	
—CH <sub>2</sub>	—	—	—	1.77	—	—	3
—OCH <sub>3</sub>	—	—	—	—	3.58	3.58	3
—CH <sub>2</sub> —N—	3.84	3.84	3.78	3.53	3.62	3.72	2
—CH <sub>2</sub> —O—	4.58	4.58	4.46	4.35	4.43	4.25	2
—CH=	6.75	6.15	5.95	5.55	4.67	4.67	1

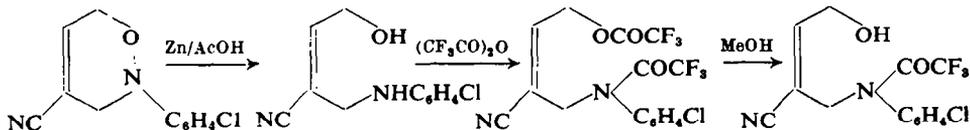
entsprach: bei diesen Dienen entsteht also—in den Grenzen der Messgenauigkeit der NMR-Spektrometrie—nur *ein* Isomeres. Bei 2-Methoxybutadien dagegen treten für jede Methylenprotonenart im NMR-Spektrum des Rohproduktes je zwei Signalgruppen auf. Durch fraktionierte Kristallisation aus Methanol konnte das Hauptprodukt der Diels-Alder-Reaktion rein und kristallin erhalten werden. Das zweite Isomere liess sich in der Mutterlauge anreichern, jedoch nur bis zu einem Gehalt von 25%; es konnte auch nicht dünn-schichtchromatographisch abgetrennt werden. Der Gehalt an diesem zweiten Isomeren in der Reaktionslösung beträgt nach den NMR-Spektren etwa 10%. Das Isomerenverhältnis blieb auch bei 48-stündigem Kochen in CCl<sub>4</sub> das gleiche.

Der Strukturbeweis für die einheitlichen Addukte und das Hauptprodukt des 2-Methoxybutadienansatzes wurde nach dem in Abschnitt I geschilderten Verfahren

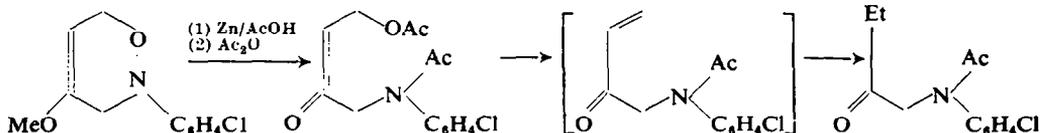
<sup>3</sup> O. Wichterle, M. Kolinski, *Chem. Listy*, **47**, 1787 (1953).

<sup>4</sup> Yu. A. Arbusov u. L. K. Lysanchuk, *Nachr. Akad. Wiss. USSR* **145**, 319 (1961).

(b) durchgeführt. In zwei Fällen waren dabei Variationen notwendig. Bei  $R = CN$  liess sich das Diacetylderivat des Aminobutenols nicht ohne Zersetzung verseifen. Daher wurde der Aminoalkohol trifluoracetyliert, und im Bis-trifluoracetylderivat durch Kochen mit Methanol die O-Acylgruppe hydrolytisch abgespalten:



Bei dem Hauptprodukt aus 2-Methoxybutadien tritt bei der Reduktion mit Zink und Eisessig Zersetzung ein, wenn nicht das Aminobutenol durch Zusatz von Acetanhydrid zum Reaktionsgemisch gleich als Diacetylderivat abgefangen wird. Bei dieser Umsetzung wird zusätzlich der Enoläther zum Keton verseift und zum Teil, vorzugsweise bei höherer Temperatur, wahrscheinlich über die Zwischenstufe des  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketons, N-Acetyl-1-*p*-chloranilinobutanon-2 gebildet:



Die chemischen Verschiebungen der NMR-Signale, die wir bei den einzelnen Derivaten der Addukte im Methylen- und Olefinprotonenbereich gefunden haben, sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Dass es sich bei den chemischen Veränderungen tatsächlich um Reaktionen am O-Atom handelt (und nicht um eine Änderung am N-Atom infolge einer Art Nachbargruppenbeteiligung), ist durch die IR-Spektren (fest in KBr bzw. als Film) nachgewiesen: Nach der Entacetylierung mit  $\text{NaOCH}_3$  verschwindet die Ester- $\nu(\text{CO})$ -Bande der Diacetylderivate bei  $1730\text{--}1740\text{ cm}^{-1}$ , dafür tritt eine  $\nu(\text{OH})$ -Bande bei  $3450\text{ cm}^{-1}$  auf. Die Amid- $\nu(\text{CO})$ -Bande bei  $1640\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$  bleibt unverändert, ebenso bei der Trifluoracetylierung. Hierbei tritt neu die Trifluoracetat- $\nu(\text{CO})$ -Bande bei  $1780\text{ cm}^{-1}$  auf.

Die Lageänderungen der NMR-Signale bei den Reaktionsfolgen lassen dann die am Kopf der Tabelle 4 aufgeführten Zuordnungen zu. Die ebenfalls dort angegebenen Aufspaltungen der Signale zeigen, dass in allen von uns untersuchten Fällen, unabhängig von der Art des 2-ständigen Substituenten im Butadien, mit *p*-Chlornitrosobenzol ausschliesslich oder vorwiegend Addukte der Form A entstehen. Das andersartige Ergebnis von Wichterle<sup>5</sup> bei der Chlorpren- $\alpha$ -Chlornitrosocyclohexan Reaktion können wir bestätigen: Allgemein scheinen bei  $\alpha$ -Chlornitrosoalkanen und analogen Verbindungen andere Orientierungsregeln zu gelten als bei den Nitrosoaromaten. Wir werden hiervon später berichten.

Die umgekehrte Orientierung wird, unter unseren Bedingungen, nur bei dem Nebenprodukt des Ansatzes mit 2-Methoxybutadien gefunden.

Bei den 1-substituierten Dienen<sup>1</sup> hatten wir fast ausnahmslos Addukte der Form E erhalten. Sowohl hier, als auch bei den jetzt untersuchten 2-substituierten Butadienen besteht eine empirische Analogie zu der nach den Alder'schen Regeln<sup>5</sup> bevorzugten Orientierung bei der Diensynthese mit Vinylverbindungen (zu E' bzw. A'), wenn das

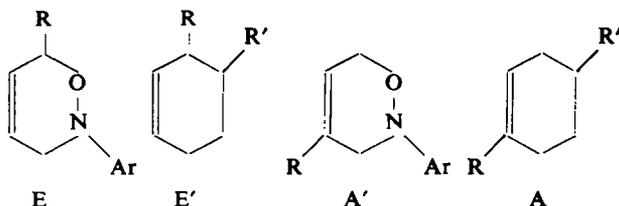
<sup>5</sup> a K. Alder, *Angew. Chem.* **50**, 510 (1937); b Yu. A. Titow, *Russian chemical Reviews* (engl. Übersetz.) **31**, No. 5, 267 (1962).

TABELLE 4. DIE SIGNALLAGEN (PPM) DER METHYLENPROTONEN UND DES OLEFINPROTONS IN DEN NMR-SPEKTREN DER ABBAUPRODUKTE DER ADDUKTE AUS 2-SUBSTITUIERTEN DIENEN UND *p*-CHLORNITROSOBENZOL

Substituent	CN		CF <sub>3</sub>		Cl		CH <sub>3</sub>		OCH <sub>3</sub>	
	—CH <sub>2</sub> —N s	—CH <sub>2</sub> —O—CH— d t	—CH <sub>2</sub> —N s	—CH <sub>2</sub> —O—CH— m t	—CH <sub>2</sub> —N s	—CH <sub>2</sub> —O—CH— d t	—CH <sub>2</sub> —N s	—CH <sub>2</sub> —O—CH— d t	—CH <sub>2</sub> —N s	—CH <sub>2</sub> —O—CH— d t
Aminobutenole	3.85	4.15 6.15	3.80	4.2 6.44	3.87	4.10 5.90	3.87	4.07 4.97	—	—
N,O-Diacetyl- derivate der aminobutenole	4.35	4.67 6.38	4.62	4.4 6.44	4.62	4.43 5.82	4.40	4.28 5.38	4.28	4.18 2.70
N-Acetyl- aminobutenole	—	—	4.57	4.0 6.45	4.58	4.07 6.00	4.38	3.90 5.56	4.28	3.53 2.55
N-Acetyl- O-trifluor- acetyl- aminobutenole	—	—	4.65	4.8 6.45	4.65	4.90 5.95	4.47	4.58 5.52	—	—
N,O-Bistri- fluoracetyl- derivate der aminobutenole	4.52	4.95 6.45	—	—	—	—	—	—	—	—
N-Trifluor- acetyl- aminobutenole	4.57	4.26 6.61	—	—	—	—	—	—	—	—

s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, m = Multiplett

O-Atom der Nitrosoverbindung als quasi-“äquivalent” dem  $\alpha$ -C-Atom einer Vinylverbindung angesehen wird. Die Analogie in der Orientierung legt einen ähnlichen



Mechanismus bei den Diels-Alder-Reaktionen von CC-Dienophilen und Nitrosobenzolen nahe.

### III Kinetik der Umsetzung von 2-Arylbutadienen mit *p*-Chlornitrosobenzol

Um festzustellen, wie stark überhaupt sich Substituenteneffekte bei 2-Arylbutadienen auf den Verlauf der Diels-Alder-Reaktion mit Nitrosobenzolen auswirken, haben wir die Kinetik der Diensynthesen der obigen Komponenten bestimmt. Dazu wurden die Geschwindigkeitskonstanten der Umsetzungen von 2-*p*-Chlor-, -*m*-Chlor-, -*p*-Methyl- und -*p*-Methoxyphenylbutadien sowie 2-Phenylbutadien mit *p*-Chlornitrosobenzol bei verschiedenen Temperaturen (zwischen 14° und 44°) in Benzol als Lösungsmittel gemessen. In Tabelle 5 sind die Geschwindigkeitskonstanten bei 24°

TABELLE 5

Substituent	$k \cdot 10^3$ Liter/Mol sec	$\bar{k} \cdot 10^3$
<i>p</i> -Cl	5.78; 5.88	5.83
<i>m</i> -Cl	6.69; 6.73	6.71
H	7.67; 7.99	7.83
<i>p</i> -CH <sub>3</sub>	8.61; 8.51	8.56
<i>p</i> -OCH <sub>3</sub>	15.1; 15.1	15.1

zusammengestellt. Elektronendonatorgruppen am Arylkern beschleunigen, Acceptorgruppen verlangsamen im Vergleich zum unsubstituierten 2-Phenylbutadien die Dienreaktion. Die Hammett'sche Gleichung ist bei Verwendung eines  $\sigma_{p-OCH_3}$ -Wertes von  $-0.778$  erfüllt. Die Reaktionskonstante ist temperaturabhängig:  $\rho_{14}^0 = -0.43$ ,  $\rho_{24}^0 = -0.40$ ,  $\rho_{34}^0 = -0.36$ ,  $\rho_{44}^0 = -0.33$ .

Die aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten berechneten Aktivierungsparameter sind in Tabelle 6 enthalten.

Die Aktivierungsentropien liegen in der Größenordnung, in der sie allgemein

TABELLE 6. AKTIVIERUNGSPARAMETER DER REAKTION VON 2-ARYLBUTADIENEN MIT *p*-CHLORNITROSOBENZOL

2-X-Phenylbutadien	$\Delta H^\ddagger$ Kcal/Mol	$\Delta S^\ddagger$ cal/Grad Mol
X = <i>p</i> -Cl	7.7 ± 0.1	-38
<i>m</i> -Cl	6.8 ± 0.1	-40
H	7.2 ± 0.2	-39
<i>p</i> -CH <sub>3</sub>	6.9 ± 0.1	-40
<i>p</i> -OCH <sub>3</sub>	6.6 ± 0.1	-40

auch für Dienreaktionen mit  $C=C$ -Dienophilen gefunden werden.<sup>6</sup> Sie sind um ca. 8 cal/Grad Mol negativer als bei der analogen Umsetzung der 1-Arylbutadiene.<sup>7</sup> Der Übergangszustand sollte also bei den 2-Arylverbindungen starrer als bei den 1-Arylbutadienen sein.

Der  $\rho$ -Wert ( $\sim -0.4$ ) liegt in der gleichen Größenordnung wie der bei den 1-Arylbutadienen gefundene ( $\sim -0.25$ ). Der negative Wert ist charakteristisch für die Diels-Alder-Reaktion, die durch Elektronendonatorgruppen im Dien beschleunigt wird.<sup>6</sup>

Wie zu erwarten, ist mit den kinetischen Werten der Reaktion von 1-Arylbutadienen und *p*-Chlornitrosobenzol<sup>7</sup> eine isokinetiche Beziehung nach der von Exner<sup>8</sup> vorgeschlagenen Methode erfüllt (Abb. 1).

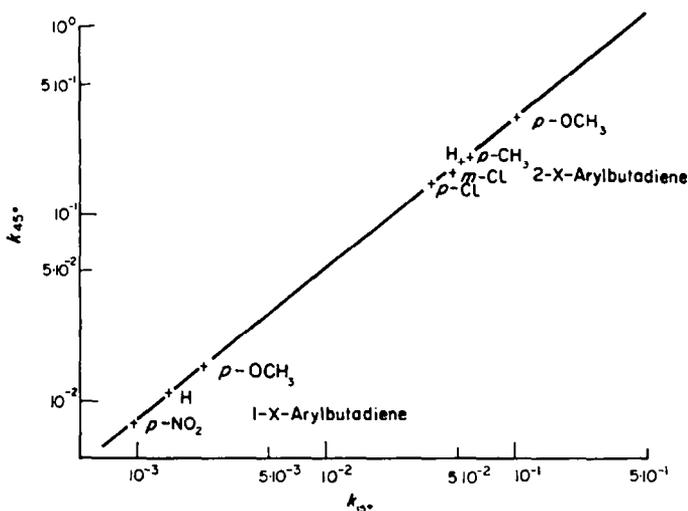


ABB. 1

### EXPERIMENTELLER TEIL

Die *p*-substituierten 2-Arylbutadiene wurden analog der Vorschrift von Marvel und Woolford<sup>9</sup> auf folgendem Weg dargestellt: Umsetzung der Acetophenonderivate mit Vinylmagnesiumbromid zu den Methyl-vinyl-arylcannabinolen und Dehydratisierung dieser Verbindungen über  $KHSO_4$  im Vakuum bei 150° Badtemperatur. Die Ausbeute konnte durch langsames Zutropfen der Carbinole im Gemisch mit Diffilen-Hochvakuumöl (LEYBOLD) verbessert werden.

2-Cyan-,<sup>10</sup> 2-Trifluormethyl-,<sup>11</sup> und 2-Methoxybutadien<sup>12</sup> wurden nach bekannten Verfahren synthetisiert. Das im letzten Fall benötigte 1,3,3-Trimethoxybutan wurde durch Zutropfen von Methylvinylketon zu einem Gemisch aus Orthoameisensäureester und MeOH in Gegenwart von konz. HCl in einer Stufe gewonnen.

4-Substituierte 2-Aryl-3,6-dihydro-1,2-oxazine. Zu einer 0.5 molaren Lösung des betreffenden Nitrosobenzols in Methylenchlorid wurde die äquivalente Menge des Diens unter Eiskühlung gegeben und die Reaktionslösung stehen gelassen. Nach Beendigung der Umsetzung (ca. 30 Min)

<sup>6</sup> J. Sauer, H. Wiest, A. Mielert, *Chem. Ber.* **97**, 3183 (1964).

<sup>7</sup> G. Kresze, J. Firl, H. Zimmer und U. Wollnik, *Tetrahedron* **20**, 1605 (1964).

<sup>8</sup> O. Exner, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **29**, 1094 (1964).

<sup>9</sup> R. G. Woolford und C. S. Marvel, *J. Org. Chem.* **23**, 1658 (1958).

<sup>10</sup> C. S. Marvel und Neal O. Brace, *J. Amer. Chem. Soc.* **70**, 1775 (1948).

<sup>11</sup> R. D. Richardson und P. Tarrant, *J. Org. Chem.* **25**, 2254 (1960).

<sup>12</sup> R. O. Noris, J. J. Verbanc und G. E. Hemion, *J. Amer. Chem. Soc.* **60**, 1160 (1938).

wurde das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der Rückstand in warmem Methanol gelöst. Beim Abkühlen kristallisierte z.T. zuerst das Azoxybenzol aus. Nach dessen Abtrennung wurde die Lösung eingeeengt, das Addukt fiel dann aus und wurde durch Umkristallisieren aus Methanol gereinigt. Bei den Produkten aus 2-Cyanbutadien, Chloropren und Isopren wurde das Rohaddukt nach dem Abtrennen des *p,p'*-Dichlorazoxybenzols im Kugelrohr destilliert und aus Methanol umkristallisiert. Die Eigenschaften und Analysen der Addukte sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

Bei dem Addukt aus 2-Methoxybutadien und *p*-Chlornitrosobenzol wurde aus dem Rohprodukt das hauptsächlich entstandene 2-*p*-Chlorphenyl-4-methoxy-3,6-dihydro-1,2-oxazin durch fraktionierte Kristallisation aus Methanol rein erhalten. (Ausb. 56% d.Th., Schmp. 63°,  $C_{11}H_{12}ClNO_2$  (225.7); Ber: C, 58.54; H, 5.36, N, 6.20; Gef: C, 58.26; H, 5.37; N, 5.93%.) Aus der Mutterlauge konnte nur ein kristallines Isomerenmisch (nach NMR-Spektrum Konzentrationsverhältnis 3:1, Schmp. 54°, Gef: C, 58.49; H, 5.64; N, 5.99%) isoliert werden.

**3-Substituierte N-Aryl-buten-2-ol-1-amine-4.** Die Addukte wurden in der zwanzigfachen Menge Eisessig, gegebenenfalls unter Zugabe von Chloroform bis zur vollständigen Lösung, in Gegenwart von  $CuCl_2$  mit der 2,5-fachen Menge Zinkstaub reduziert. Durch Kühlen bzw. Erwärmen wurde dabei die Reaktionstemperatur auf 40–50° gehalten. Nach Abdestillieren der Lösungsmittel im Vakuum wurde das Reaktionsprodukt in Chloroform aufgenommen, mit verdünnter Natronlauge gewaschen, über  $MgSO_4$  getrocknet und dann das Chloroform abdestilliert. Von den öligen Aminobutenolen wurden die NMR-Spektren aufgenommen (vergl. Tabelle 1 und 4). Sie wurden dann ohne weitere Reinigung mit Acetanhydrid in Benzol bei Gegenwart von Pyridin oder Kaliumacetat in die Diacetyl-derivate übergeführt. Die Daten dieser Diacetyl-derivate sind in Tabelle 8 zusammengestellt.

Bei N-*p*-Chlorphenyl-4-methoxy-3,6-dihydro-1,2-oxazin wurde die Reduktion in einem Gemisch Eisessig-Acetanhydrid bei 25° während 8 Stunden durchgeführt. Das entstandene 1-*p*-Chloranilino-butanon-2 destillierte bei 160°/0.1 mm; es wurde aus Petroläther umkristallisiert (Schmp. 73°, Ausb. 35% d.Th.;  $C_{11}H_{14}ClNO_2$  (239.7) Ber: C, 60.15; H, 5.89; N, 5.85; Gef: C, 60.05; H, 5.76; N, 5.68%). NMR-Spektrum: Triplett bei 1.04 ppm ( $CH_3$ ); Singulett bei 1.81 ppm ( $-N-COCH_3$ ); Quartett bei 2.40 ppm ( $-CH_2-CO-$ ); Singulett bei 4.28 ppm ( $-CH_2N=$ ); Aromaten bei 7.28 ppm. Der ölige Rückstand bestand aus 1-(N-Acetyl-*p*-chloranilino)-4-acetoxybutenon-2, das sich nicht weiter reinigen liess und daher als Rohprodukt bei der NMR-Spektroskopie eingesetzt wurde.

**3-Substituierte 4-(N-Aryl-N-acetylamino)-buten-2-ole-1.** Die vorstehenden Diacetyl-derivate wurden in überschüssiger 1-molarer Natriummethylatlösung gelöst, die Lösung nach einer Stunde Stehen bei 20° mit konz. HCl neutralisiert, das ausgefallene NaCl abfiltriert und dann das MeOH abdestilliert. Nach Aufnehmen des Rückstandes in Chloroform, Filtrieren, Trocknen mit  $MgSO_4$  und Abdestillieren des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt aus Benzol oder  $CCl_4$  umkristallisiert. Die rein isolierten Monoacetyl-derivate der Butenole sind in Tabelle 9 zusammengestellt.

**3-Substituierte Trifluoracetoxy-4-(N-aryl-N-acetylamino)-butene-2.** Die vorstehenden Monoacetyl-derivate wurden durch Kochen in überschüssigem Trifluoracetanhydrid trifluoracetyliert. Rein isoliert wurde nur das 1-O-Trifluoracetyl-3-chlor-4-(N-*p*-chlorphenyl-N-acetylamino)-buten-2; Sdp. 115°/0.1 mm. (Ausb. 91% d.Th.  $C_{14}H_{12}Cl_2F_3NO_3$  (370.1) Ber: C, 45.45; H, 3.24; N, 3.78; Gef: C, 45.08; H, 3.54; N, 3.84%.)

**Oxydativer Abbau von 1-Acetoxy-3-phenyl-4-(N-*p*-chlorphenyl-N-acetylamino)-buten-2.** Zu 1.5 g der Verbindung in 20 ml Aceton wurde innerhalb von 2.5 Stunden eine Lösung von 1.8 g  $KMnO_4$  in 140 ml Aceton gegeben. Die Reaktionstemperatur wurde bis zum Verschwinden der Permanganatfarbe (5 Stunden) bei 30° gehalten. Nach Abfiltrieren des Braunsteins und Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand durch Kurzwegdestillation gereinigt. Ausb. 0.9 g (78% d.Th.) N-Phenacyl-*p*-chloracetanilid, 2,4-Dinitrophenylhydrazon Schmp. 161° ( $C_{22}H_{18}ClN_4O_5$  (467.9) Ber: C, 56.45; H, 3.85; N, 14.97; Gef: C, 56.64; H, 4.03; N, 15.12%). Die Verbindung war mit einem nach Kunckel<sup>13</sup> dargestellten Vergleichspräparat nach Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt, IR- und NMR-Spektrum identisch.

**Oxydativer Abbau von 1-Acetoxy-3-*p*-chlorphenyl-4-(N-*p*-chlorphenyl-N-acetylamino)-buten-2.** Die Verbindung (3 g) wurde in Essigesterlösung bei –5° bis –10° ozonisiert und bei Gegenwart von Pd-Tierkohle hydriert. Der ölige Rückstand der Essigesterlösung kristallisierte nach einiger Zeit.

<sup>13</sup> F. Kunckel, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 30, 574 (1897).

TABELLE 7. EIGENSCHAFTEN DER 4-SUBSTITUIERTEN 2-ARYL-3,6-DIHYDRO-1,2-OXAZINE

R	X	Ausbeute	Schmp.	Analyse		C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> X-(p)	
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl-(p)	Cl	90%	149°	C, 62.75	H, 4.25	N, 4.57	Gef. C, 62.76 H, 4.43 N, 3.95%
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl-(p)	H	75%	84°	C, 70.71	H, 5.19	N, 5.15	Gef. C, 70.85 H, 5.22 N, 4.76%
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl-(p)	OCH <sub>3</sub>	84%	117°	C, 67.69	H, 5.31	N, 4.62	Gef. C, 67.75 H, 5.30 N, 4.49%
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Cl	91%	97°	C, 70.71	H, 5.19	N, 5.15	Gef. C, 70.90 H, 5.12 N, 4.96%
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	83%	74°	C, 80.98	H, 6.37	N, 5.90	Gef. C, 81.35 H, 6.44 N, 5.85%
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	OCH <sub>3</sub>	83%	93°	C, 76.34	H, 6.41	N, 5.24	Gef. C, 76.48 H, 6.56 N, 5.30%
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OCH <sub>2</sub> -(p)	Cl	87%	117°	C, 67.69	H, 5.31	N, 4.62	Gef. C, 67.64 H, 5.45 N, 4.48%
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OCH <sub>2</sub> -(p)	H	75%	108°	C, 76.34	H, 6.41	N, 5.24	Gef. C, 76.24 H, 6.31 N, 5.30%
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OCH <sub>2</sub> -(p)	OCH <sub>3</sub>	86%	167°	C, 72.72	H, 6.39	N, 4.70	Gef. C, 72.84 H, 6.43 N, 4.70%
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> -(p)	Cl	88%	121°	C, 71.50	H, 5.65	N, 4.91	Gef. C, 71.77 H, 5.59 N, 4.77%
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl-(m)	Cl	82%	109°	C, 62.75	H, 4.25	N, 4.57	Gef. C, 62.51 H, 4.42 N, 4.41%
CN	Cl	70%	67°	C, 59.98	H, 4.07	N, 12.68	Gef. C, 59.99 H, 3.99 N, 12.68%
CF <sub>3</sub>	Cl	61%	110°	C, 50.11	H, 3.44	N, 5.31	Gef. C, 50.54 H, 3.42 N, 5.69%
Cl	Cl	74%	41°	C, 52.25	H, 3.91	N, 6.08	Gef. C, 52.28 H, 4.01 N, 5.98%
CH <sub>3</sub>	Cl	33%	87°	C, 63.10	H, 5.73	N, 6.68	Gef. C, 63.41 H, 5.45 N, 6.63%
OCH <sub>3</sub>	Cl	56%	63°	C, 58.54	H, 5.36	N, 6.20	Gef. C, 58.26 H, 5.37 N, 5.93%

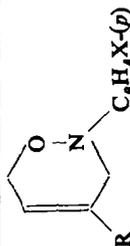
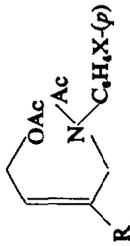


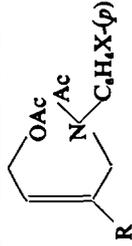
TABELLE 8. EIGENSCHAFTEN DER 3-SUBSTITUIERTEN 1-ACETOXY-4-(N-ARYL-N-ACETYLAMINO)-BUTENE-2



R	X	Ausbeute	Schmp				Analyse					
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl(p)	Cl	62%	117°	378-2)	Ber.	C, 61.30	H, 4.85	N, 3.57	Gef.	C, 61.30	H, 4.92	N, 3.55%*
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Cl	70%	38°	(357-8)	Ber.	C, 67.15	H, 5.62	N, 3.91	Gef.	C, 67.13	H, 5.72	N, 3.77%*
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub> (p)	Cl	55%	78°	(387-8)	Ber.	C, 65.10	H, 5.86	N, 3.62	Gef.	C, 65.19	H, 5.77	N, 3.62%*
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub> (p)	OCH <sub>3</sub>	63%	83°	(393-4)	Ber.	C, 67.18	H, 6.41	N, 3.57	Gef.	C, 68.93	H, 6.58	N, 3.64%*
Cl	Cl	76%	42°	(316-2)	Ber.	C, 52.95	H, 4.74	N, 4.43	Gef.	C, 52.96	H, 4.87	N, 3.97%*
CH <sub>3</sub>	Cl	67%	76°	(295-7)	Ber.	C, 60.94	H, 6.10	N, 4.73	Gef.	C, 60.78	H, 6.19	N, 4.71%

\* Diese Produkte wurden zuerst durch Destillation im Kugelrohr gereinigt.

TABELLE 9. EIGENSCHAFTEN DER 3-SUBSTITUIERTEN 4-(N-ARYL-N-ACETYLAMINO)-BUTEN-2-OLE-1



R	X	Ausbeute	Schmp				Analyse					
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl(p)	Cl	86%	162°	(350-2)	Ber.	C, 60.64	H, 5.00	N, 4.11	Gef.	C, 61.79	H, 4.54	N, 3.92%*
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub> (p)	OCH <sub>3</sub>	90%	138°	(341-4)	Ber.	C, 70.42	H, 6.74	N, 4.10	Gef.	C, 70.43	H, 6.70	N, 4.08%*
Cl	Cl	82%	116°	(274-1)	Ber.	C, 52.65	H, 4.74	N, 5.12	Gef.	C, 52.23	H, 4.62	N, 4.80%*
CH <sub>3</sub>	Cl	78%	97°	(253-7)	Ber.	C, 61.56	H, 6.30	N, 5.52	Gef.	C, 61.23	H, 6.32	N, 5.39%*

Das Rohprodukt wurde aus Äther umkristallisiert. Aus den Mutterlaugen wurde durch Chromatographieren an Kieselgel weiteres N-(*p*-Chlorphenacyl)-*p*-chloracetanilid erhalten, Schmp. 105°. Ausb. 2 g (84% d.Th.) (C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>Cl<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> (322.2); Ber: C, 59.75; H, 4.05; N, 4.36; Gef: C, 59.43; H, 4.11; N, 4.36%). Die Substanz war in ihren Eigenschaften mit den nach Kunckel<sup>18</sup> dargestellten Vergleichspräparat identisch.

*Messmethode der Kinetik.* Die Kinetik wurde spektrophotometrisch verfolgt (750 mμ). Das Benzol (p.A. Merck) wurde vor Gebrauch an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Woelm, Aktivität I) chromatographiert und destilliert. *p*-Chlornitrosobenzol wurde nach der Wasserdampfdestillation durch mehrfaches Umkristallisieren aus Aceton unter Stickstoff gereinigt. Die Diene wurden mehrfach im Vakuum destilliert und gaschromatographisch geprüft.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie sehr für die Unterstützung dieser Arbeit.