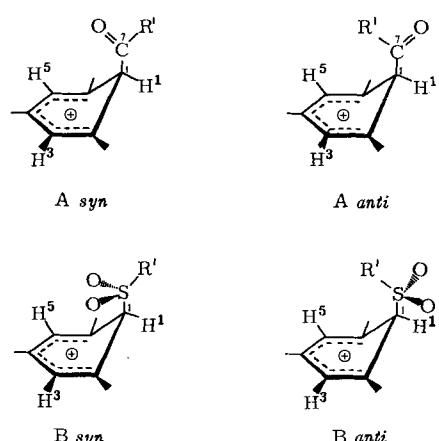


entstehen gelbbraune Lösungen, aus denen mit Äther die orangegelben  $\sigma$ -Komplexe (2a) bzw. (2b) ausgefällt werden können. Bei der Sulfonylierung von (1) mit Tosylchlorid läßt sich unter vergleichbaren Bedingungen (2d) isolieren, während das bei der Umsetzung mit Mesylchlorid gebildete (2c) nur NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden kann (Reaktion in  $\text{CDCl}_3$ ). Die Verbindungen (2e), (2f) und (2g), die Aussagen zur Konformation der Wheland-Zwischenverbindungen<sup>[8]</sup> ermöglichen, werden analog zu (2c) dargestellt (Tabelle 1).

Bis auf (2c) sind die  $\sigma$ -Komplexe (2) bei Raumtemperatur längere Zeit stabil. Das Chlorid-Ion läßt sich mit  $\text{AgClO}_4$  oder  $\text{AgBF}_4$  austauschen.

Mit  $N,N$ -Diisopropyl-äthylamin gelingt die Deprotonierung von (2) zu (3); von Natriummethanolat wird nur (2a) nicht deprotoniert, sondern die Acetylgruppe abgespalten.

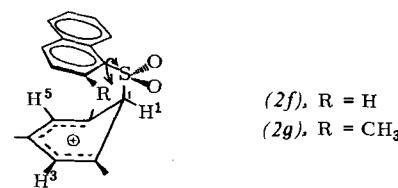
Für die  $\sigma$ -Komplexe vom Typ (2) mit  $R = \text{CH}_3$  und  $R = \text{Br}$  ist eine Winkelung des Cyclohexadienyliumrings durch Röntgen-Strukturanalyse gesichert<sup>[10]</sup>. Wenn (2a)–(2g) ebenfalls nichtplanar sind, können sie aus sterischen Gründen nur in zwei extremen Konformationen (*syn* oder *anti*) vorliegen, die bei eingeschränkter Rotation um die  $\text{C}^1-\text{C}^7$ - oder  $\text{C}^1-\text{S}$ -Bindung NMR-spektroskopisch unterscheidbar sein sollten. Die NMR-Signale zeigen über einen weiten Temperaturbereich keine signifikante Änderung, die auf eine Rotation oder eine Änderung des Rotationsverhaltens hinweisen würde.



Bei den Acyl- $\sigma$ -Komplexen (2a) und (2b) stimmen die Signale der olefinischen Protonen  $H^{3,5}$  annähernd überein, während  $H^1$  in (2b) gegenüber (2a) um 1.63 ppm nach niedrigerem Feld verschoben ist (Tabelle 1). Daher müssen die Acyl- $\sigma$ -Komplexe in der *syn*-Konformation (A *syn*) vorliegen, die allein eine so starke Beeinflussung von  $H^1$  durch das paramagnetische Anisotropiefeld des Phenylkerns zuläßt.

Die analogen Sulfonyl- $\sigma$ -Komplexe (2c) und (2d) weisen dagegen unterschiedliche Resonanzen für  $H^{3,5}$  und nahezu die gleiche Resonanz für  $H^1$  auf; somit ist die *anti*-Konformation (B *anti*) anzunehmen. In dieser Anordnung kommen bei (2d) die olefinischen Protonen in den Bereich diamagnetischer Abschirmung durch den Tolytring, womit sich die Verschiebung nach höherem Feld gegenüber (2c) erklären ließe. Wenn diese Deutung zutrifft, sollte ein Anthracensulfonylkomplex den Effekt wesentlich ausgeprägter zeigen; tatsächlich erscheint das  $H^{3,5}$ -Signal bei (2e) nochmals um 0.8 ppm nach höherem Feld verschoben, während das  $H^1$ -Signal etwas nach niedrigerem Feld wandert. Für die Naphthalinsulfonylverbindung (2f), bei der nur ein Proton durch den anellierten Benzolring zusätzlich abgeschirmt wird, sind für  $H^3$  und  $H^5$

zwei Signale zu erwarten, die wie in (2d) und (2e) liegen. Gefunden wird jedoch nur ein Singulett mittlerer Lage, was auf einer raschen Klappbewegung des Naphthylrestes um die S-Arylbindung beruhen muß.



Beim Einbau einer Methylgruppe in die  $\beta$ -Position von (2f) ist ein solches Durchschwingen aus sterischen Gründen nicht mehr möglich: erwartungsgemäß ist bei (2g) das Signal von  $H^{3,5}$  aufgespalten. Parallel zur wachsenden Abschirmung der olefinischen Protonen mit zunehmender Größe des  $\pi$ -Systems zeigt das  $H^1$ -Signal in der Reihe (2d)–(2f)–(2e) eine systematische Verschiebung nach niedrigerem Feld, was die Fixierung der Arylreste über dem Cyclohexadienyliumsystem zusätzlich bestätigt. Eine unterschiedliche Konformation von Acyl- und Sulfonyl- $\sigma$ -Komplexen wäre bei planarer Struktur nicht möglich; auch der starke Einfluß der Arylreste auf die Lage des  $H^{3,5}$ -Signals wäre nur schwer zu erklären. Aufgrund dieser Befunde kann es daher als erwiesen gelten, daß die  $\sigma$ -Komplexe (zumindest von Triaminobenzolen) auch in Lösung in einer gewinkelten Konformation vorliegen, wobei der Substituent an  $\text{C}^1$  eine axiale Stellung einnimmt.

Eingegangen am 16. September 1974 [Z 116]

[1] Zur elektrophilen Aromatenubstitution, 10. Mitteilung. – 9. Mitteilung: F. Effenberger u. K. Huthmacher, Angew. Chem. 86, 409 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 86, 409 (1974). Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[2] G. A. Olah u. J. S. Kuhn, J. Amer. Chem. Soc. 80, 6541 (1958).

[3] G. A. Olah, H. C. Lin u. Y. K. Mo, J. Amer. Chem. Soc. 94, 3667 (1972).

[4] A. N. Detsina u. V. A. Koptyug, Zh. Org. Khim. 8, 2158 (1972); Chem. Abstr. 78, 57931u (1973).

[5] F. Effenberger u. R. Niess, Angew. Chem. 79, 1100 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 1067 (1967).

[6] R. Niess, K. Nagel u. F. Effenberger, Tetrahedron Lett. 1968, 4265.

[7] P. Menzel u. F. Effenberger, Angew. Chem. 84, 954 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 84, 922 (1972).

[8] P. Rys, P. Skrala u. H. Zollinger, Angew. Chem. 84, 921 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 84, 874 (1972).

[9] P. Fischer, Dissertation, Universität Stuttgart 1970.

[10] Winkel zwischen planarem Pentadienylium-Teil und tetraedrischem  $\text{C}^1$  ca. 15°; J. J. Stezowski, persönliche Mitteilung.

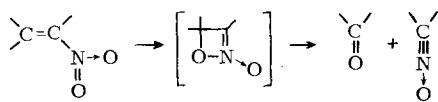
#### 4H-1,2-Oxazet-N-oxide aus 1,1-Di-tert.-butylallenen<sup>[1]</sup>

Von Karlheinz Wieser und Armin Berndt<sup>[\*]</sup>

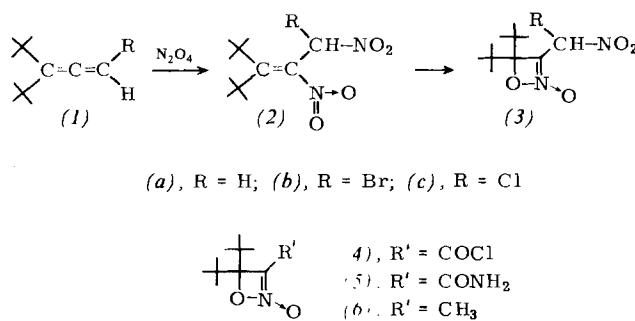
Mit Ausnahme des sterisch stabilisierten 4H-1,2-Oxazet-N-oxids (6)<sup>[2]</sup> sind Derivate dieses Heterocyclus bisher nur als reaktive Zwischenstufen bei thermischen<sup>[3]</sup> und photochemischen<sup>[4]</sup> Spaltungsreaktionen  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Nitroverbindungen zu Carbonylverbindungen und Nitroxiden bekannt geworden. Die Darstellung weiterer isolierbarer Derivate scheiterte an der schlechten Zugänglichkeit sterisch stark gehinderter Nitroalkene.

[\*] Prof. Dr. A. Berndt und Dr. K. Wieser [\*\*]  
Fachbereich Chemie der Universität  
355 Marburg, Lahnberge

[\*\*] Teil der Dissertation von K. Wieser, Universität Marburg 1974.



Wir fanden jetzt, daß die präparativ leicht zugänglichen 1,1-Di-tert.-butylallene (*1*)<sup>[1]</sup> ideale Ausgangsverbindungen zur Synthese von 3-substituierten 4,4-Di-tert.-butyl-4*H*-1,2-oxazet-*N*-oxiden sind. Addition von  $\text{N}_2\text{O}_4$  an (*1*) führt nach dem Aufarbeiten bei Raumtemperatur direkt zu den gut kristallisierenden Oxazet-*N*-oxiden (*3*). Bei vorsichtigem Aufarbeiten bei ca. 0°C lassen sich die Dinitroalkene (*2*) isolieren, die beim Erwärmen glatt in Reaktionen 1. Ordnung zu (*3*) cyclisieren.



(*3c*) wandelt sich beim Stehen zum Teil in das Säurechlorid (*4*) um, aus dem weitere Derivate, z. B. (*5*), hergestellt werden können. Alle neuen Verbindungen sind durch die spektroskopischen Daten (siehe Tabelle 1), die Oxazet-*N*-oxide zusätzlich durch Elementaranalysen und Massenspektren eindeutig charakterisiert.

Während (*4*) und (*5*) bei Raumtemperatur haltbar sind, zerfallen (*3a*)–(*3c*) auch bei 0°C zu öligen Produktgemischen, aus denen Di-tert.-butylketon gaschromatographisch abgetrennt werden konnte.

Tabelle 1. Dargestellte Verbindungen vom Typ (*2*)–(*5*).

Verb.	Ausb. [%]	Fp [°C]	C≡N	C=O	IR [ $\text{cm}^{-1}$ ] ( $\text{CCl}_4$ ) =C—NO <sub>2</sub>	—C—NO <sub>2</sub>	<sup>1</sup> H-NMR [ppm] ( $\text{CCl}_4$ ) [a]		
							C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	C—H	N—H
( <i>2a</i> )	52	47 [b]	—		1535	1570	1.35	1.40	5.43
( <i>2b</i> )	27	35 [b]	—		1535	1590	1.38	1.50	6.95
( <i>2c</i> )	78	45 [b]	—		1585	1590	1.40	1.55	6.90
( <i>3a</i> )	77	80–81	1690		—	1570	1.20	5.02	
( <i>3b</i> )	35	98	1675		—	1572	1.20 [c] 0.91 [d]	1.20 [c] 0.89 [d]	6.20 5.90 [d]
( <i>3c</i> )	78	95–96	1685		—	1580	1.21	1.26	6.40
( <i>4</i> )	17	54	1660	1730	—	—	1.26	—	
( <i>5</i> )	61	146	1660	1680	—	—	1.27	—	6.73, 7.03

[a] δ-Skala, alle Signale sind Singulets.

[b] Umwandlungstemperatur.

[c] Diastereotop, zufällig isochron.

[d] In  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

#### Arbeitsvorschrift:

Zu einer auf –10°C gekühlten Lösung von 11 g (0.13 mol)  $\text{N}_2\text{O}_4$  in 40 ml trockenem Äther tropft man unter Rühren 0.065 mol (*1*). Nach 1 h Röhren bei –5°C werden überschüssiges  $\text{N}_2\text{O}_4$  und der Äther im Vakuum abgezogen. – Isolierung von (*2*): Der ausgefallene Feststoff wird rasch abgesaugt und mit wenig eiskaltem Äther gewaschen. – Darstellung von (*3*): Die Reaktionsmischung wird 20 min mit 30 ml Wasser gerührt, danach in Benzol aufgenommen, die Benzolphase mit Wasser

neutral gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und am Rotavapor eingeengt. Der kristalline Rückstand wird scharf abgesaugt, mit wenig eiskaltem Petroläther gewaschen und aus dem gleichen Lösungsmittel umkristallisiert.

Ein eingegangen am 20. September 1974 [Z 121a]

#### CAS-Registry-Nummern:

- (*1a*): 22585-31-5 / (*1b*): 10575-75-4 / (*1c*): 16487-16-4 /
- (*2a*): 53762-72-4 / (*2b*): 53762-73-5 / (*2c*): 53762-74-6 /
- (*3a*): 53762-75-7 / (*3b*): 53762-76-8 / (*3c*): 53762-77-9 /
- (*4*): 53762-78-0 / (*5*): 53762-79-1.

[1] Reaktionen sterisch gehinderter Nitroverbindungen, 3. Mitteilung. – 2. Mitteilung: *A. Berndt*, Tetrahedron Lett. 1970, 173. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Der Deutschen Shell AG und den Chemischen Werken Hüls danken wir für Sachspenden.

[2] *A. Berndt*, Angew. Chem. 80, 666 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 637 (1968).

[3] *T. H. Kinstle u. J. G. Stam*, J. Org. Chem. 35, 1771 (1970).

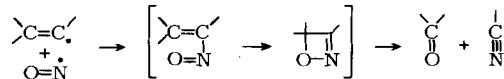
[4] *J. T. Pinhey u. E. Rizzardo*, Tetrahedron Lett. 1973, 4057.

[5] *J. K. Crandall, W. W. Conover, J. B. Komin u. W. H. Machleder*, J. Org. Chem. 39, 1723 (1974); *S. R. Landor, A. N. Patel, P. F. Whiter u. P. M. Greaves*, J. Chem. Soc. C 1966, 1223.

#### Stabile 4*H*-1,2-Oxazete durch intramolekulare Cyclisierung $\alpha,\beta$ -ungesättigter Nitrosoverbindungen<sup>[1]</sup>

Von Karlheinz Wieser und Armin Berndt<sup>[\*]</sup>

Derivate des 4*H*-1,2-Oxazets sind bisher nur<sup>[2]</sup> als reaktive Zwischenstufen bei der Bildung von Carbonylverbindungen und Nitrilen aus Vinylradikalen und NO postuliert worden<sup>[3]</sup>.



Da reaktive Moleküle durch sterisch anspruchsvolle Substituenten stabilisiert werden können und sterisch stark gehinderte Nitroalkene zu 4*H*-1,2-Oxazet-*N*-oxiden cyclisieren<sup>[4]</sup>, haben wir versucht, stabile 4*H*-1,2-Oxazete durch thermische Cyclisierung entsprechend substituierter Nitrosoalkene zu synthetisieren. Zu diesem Zweck wurde aus dem Nitroalken (*1*)<sup>[5]</sup>

[\*] Prof. Dr. A. Berndt und Dr. K. Wieser  
Fachbereich Chemie der Universität  
355 Marburg, Lahnberge