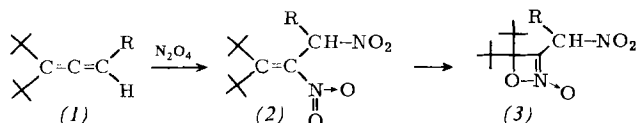
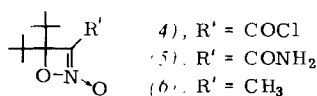


Wir fanden jetzt, daß die präparativ leicht zugänglichen 1,1-Di-tert.-butyllene (1)^[5] ideale Ausgangsverbindungen zur Synthese von 3-substituierten 4,4-Di-tert.-butyl-4H-1,2-oxazet-N-oxiden sind. Addition von N₂O₄ an (1) führt nach dem Aufarbeiten bei Raumtemperatur direkt zu den gut kristallisierenden 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.



(a), R = H; (b), R = Br; (c), R = Cl



(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 [cm ⁻¹] (CCl ₄) =C–NO ₂	–C–NO ₂	¹ H-NMR [ppm] (CCl ₄) [a] C(CH ₃) ₃	C–H	N–H
(2a)	52	47 [b]	—	—	1535	1570	1.35	1.40	5.43
(2b)	27	35 [b]	—	—	1535	1590	1.38	1.50	6.95
(2c)	78	45 [b]	—	—	1585	1590	1.40	1.55	6.90
(3a)	77	80–81	1690	—	—	1570	1.20	—	5.02
(3b)	35	98	1675	—	—	1572	1.20 [c] 0.91 [d]	1.20 [c] 0.89 [d]	6.20 5.90 [d]
(3c)	78	95–96	1685	—	—	1580	1.21	1.26	6.40
(4)	17	54	1660	1730	—	—	1.26	—	—
(5)	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 C₆D₆.

Arbeitsvorschrift:

Zu einer auf –10°C gekühlten Lösung von 11 g (0.13 mol) N₂O₄ in 40 ml trockenem Äther tropft man unter Rühren 0.065 mol (1). Nach 1 h Rühren bei –5°C werden überschüssiges N₂O₄ 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 MgSO₄ getrocknet und am Rotavapor eingengt. Der kristalline Rückstand wird scharf abgesaugt, mit wenig eiskaltem Petroläther gewaschen und aus dem gleichen Lösungsmittel umkristallisiert.

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 Huls 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).

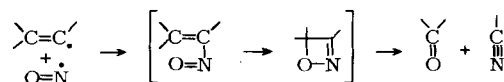
[4] J. T. Pinhey u. E. Rizzardo, Tetrahedron Lett. 1973, 4057.

[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 4H-1,2-Oxazete durch intramolekulare Cyclisierung α,β-ungesättigter Nitrosoverbindungen^[1]

Von Karlheinz Wieser und Armin Berndt^[*]

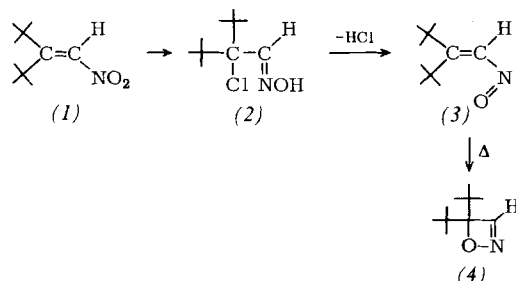
Derivate des 4H-1,2-Oxazets sind bisher nur^[2] als reaktive Zwischenstufen bei der Bildung von Carbonylverbindungen und Nitrilen aus Vinylradikalen und NO postuliert worden^[3].



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

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

das α -Chloroxim (2) (2-tert.-Butyl-2-chlor-3,3-dimethylbutanaloxim) hergestellt^[6], das durch Eliminierung von HCl mit 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en^[7] in 2-tert.-Butyl-3,3-dimethyl-1-nitroso-1-buten (3) umgewandelt wurde. (3) ist das erste bei Raumtemperatur beständige Nitrosoalken.



Erhitzt man (3) kurzzeitig auf 220°C, indem man es bei 10^{-4} Torr durch ein senkrechtes, 90 cm langes, mit Glasringen gefülltes Glasrohr dieser Temperatur in eine Kühlfalle (−196°C) saugt, so erhält man 4,4-Di-tert.-butyl-4H-1,2-oxazet (4) in 54 % Rohausbeute. Als Nebenprodukte entstehen Di-tert.-butylketon und Blausäure, die offensichtlich Zerfallsprodukte von (4) sind, da sie bei niedrigerer Temperatur in geringer, bei höherer in größerer Ausbeute entstehen und oberhalb 240°C die einzigen Reaktionsprodukte sind. Unterhalb 220°C enthält das Reaktionsprodukt noch unumgesetztes (3). (4) kann durch präparative Schichtchromatographie isoliert werden.

Die Konstitution von (4) folgt aus der massenspektrometrischen Elementaranalyse, der Fragmentierung zu Ionen des Di-tert.-butylketons und der Blausäure^[8] und den spektralen Daten in Tabelle 1. Sie wird bestätigt durch den Abbau von (4) zu Di-tert.-butylketon und Natriumcyanid beim Erhitzen mit Natriummethanolat in Methanol.

Dargestellte Verbindungen (2)–(4), (6) und (7).

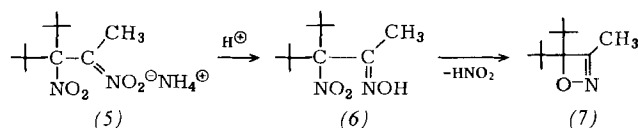
Verb.	Ausb. [%]	Fp [°C]	¹ H-NMR [ppm] (CCl ₄) [a]		IR [cm ⁻¹] (CCl ₄)
			C(CH ₃) ₃	andere	
(2)	53	150–160	1.25	7.50 (CH), 9.55 (OH)	3580, 3300 (OH)
(3)	84	38	1.34, 1.85	6.30 (CH)	1485 (N=O)
(4)	54 (roh), 26 (rein)	[b]	1.18	8.0 (CH)	1595 (C=N)
(6)	20	167	1.30	1.90 (CH ₃), 7.35 (OH)	3600 (OH), 1540 (NO ₂)
(7)	100	27–29	1.15	1.95 (CH ₃)	1610 (C=N)

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

[b] Kp = 182–183°C.

Das Ausgangsmaterial zur Darstellung eines weiteren stabilen 4H-1,2-Oxazets erhielten wir durch Umsetzung des Ammonium-3-tert.-butyl-4,4-dimethyl-2,3-dinitro-2-pentanids (5)^[9] mit verdünnter Schwefelsäure. Aus dem Produktgemisch läßt sich durch präparative Schichtchromatographie das α -Nitroxim (6) (3-tert.-Butyl-4,4-dimethyl-3-nitro-2-pentanon-oxim)

abtrennen. Bei der Reaktion von (6) mit der äquivalenten Menge Natriummethanolat in Methanol entsteht unter Abspaltung von Natriumnitrit als einziges Produkt das 4,4-Di-tert.-butyl-3-methyl-4H-1,2-oxazet (7), dessen Konstitution durch Elementaranalyse, die spektralen Daten in Tabelle 1 und seine massenspektrometrische Fragmentierung zu Ionen des Di-tert.-butylketons und Acetonitrils eindeutig bewiesen wird.



Da bei der Umwandlung von (6) in (7) keine Blaufärbung auftritt, nehmen wir an, daß das zu erwartende Nitrosoalken – wegen der größeren sterischen Hinderung – erheblich rascher cyclisiert als (3). Versuche, 4H-1,2-Oxazete mit sterisch weniger anspruchsvollen Substituenten herzustellen, waren erfolglos.

Eingegangen am 23. Oktober 1974 [Z 121b]

[1] Reaktionen sterisch gehinderter Nitrosoalkene, 1. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Der Deutschen Shell AG und den Chemischen Werken Hülß danken wir für Sachspenden.

[2] Ein von M. Jovitschitsch, Ber. Deut. Chem. Ges. 28, 2093 (1895), ohne jeden experimentellen Beweis als 4-Brom-3-methyl-4-nitro-4H-1,2-oxazet beschriebenes Produkt konnten wir trotz zahlreicher Versuche nicht reproduzieren.

[3] A. G. Sherwood u. H. E. Gunning, J. Amer. Chem. Soc. 85, 3506 (1963); J. M. Surzur, C. Dupy, M. P. Bertrand u. R. Nouisier, J. Org. Chem. 37, 2783 (1972).

[4] A. Berndt, Angew. Chem. 80, 666 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 637 (1968); K. Wieser u. A. Berndt, Angew. Chem. 87, 72 (1975); Angew. Chem. internat. Edit. 14, Nr. 1 (1975).

[5] A. Berndt, Tetrahedron 25, 37 (1969).

[6] A. Dornow, H. D. Jordan u. A. Müller, Chem. Ber. 94, 67 (1961).

[7] H. Oediger, F. Möller u. K. Eiter, Synthesis 1972, 591.

[8] Fragmentierung von Oxazetidinonen: T. Sheradsky, U. Reichman u. M. Frankel, J. Org. Chem. 33, 3619 (1968).

[9] A. Berndt, Angew. Chem. 81, 567 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 613 (1969).