

Oxidation von *N,N*-disubstituierten Hydroxylaminen. Bildung von 1,4-Dinitronen durch Dimerisierung der intermediär auftretenden Vinylaminyloxid-Radikale

Hans Günter Aurich*, Michael Schmidt^{1a)} und Thomas Schwerzel^{1b)}

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

Eingegangen am 9. März 1984

Die Oxidation der Hydroxylamine **1a–g** ergibt in 22–82% Ausbeute die Dinitrone **6a–g**, die Dehydrodimere der Vinylaminyloxide **4** sind. **6a** entsteht auch bei der Oxidation von **1k** unter Eliminierung von Brom. **6h** konnte zwar bei der Oxidation von **1h** nicht isoliert werden, es wird aber ausgehend von **1l** und **1m** bei gleichzeitiger Abspaltung der Methylthio- bzw. Phenylthio-Gruppe erhalten. Dehydrierung von **1i** führt zu **7**, das aus **5i** unter Eliminierung von Benzolsulfinsäure entsteht. Während **5n** durch Oxidation von **1n** über das Radikal **4n** gebildet wird, ergibt die Oxidation von **1o** ein Dimeres von **4o**, für das die Struktur **8** ermittelt wurde. – **6a**, **b** und **7** liegen in Lösung in zwei isomeren Formen unterschiedlicher Konfiguration vor, wie ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopisch festgestellt wurde. Das trifft auch für **6g** zu, für das noch ein zusätzliches Isomeres unterschiedlicher Konstitution gefunden wurde, welches sich durch eine 1,5-dipolare Cyclisierung bildet.

Oxidation of *N,N*-Disubstituted Hydroxylamines. Formation of 1,4-Dinitrones by Dimerization of the Intermediate Vinylaminy Oxides

Oxidation of hydroxylamines **1a–g** affords in 22 to 82% yield the dinitrones **6a–g** which are dehydrodimers of the vinylaminyloxides **4**. **6a** arises also by oxidation of **1k** with elimination of bromine. Starting with **1h** **6h** could not be isolated, but it is formed by oxidation of **1l** or **1m** with elimination of the methylthio or phenylthio group, respectively. Dehydrogenation of **1i** affords **7** by formation of **5i** and subsequent elimination of benzenesulfonic acid. Whereas **5n** is formed by oxidation of **1n** via radical **4n**, oxidation of **1o** yields a dimer of **4o** for which structure **8** was established. – As was found by ¹H and ¹³C NMR spectroscopy compounds **6a** and **b** as well as **7** exist in two isomeric forms of different configuration in solution. This is also true for **6g**, for which an additional isomer with different constitution has been detected. This isomer is formed by a 1,5-dipolar cyclization.

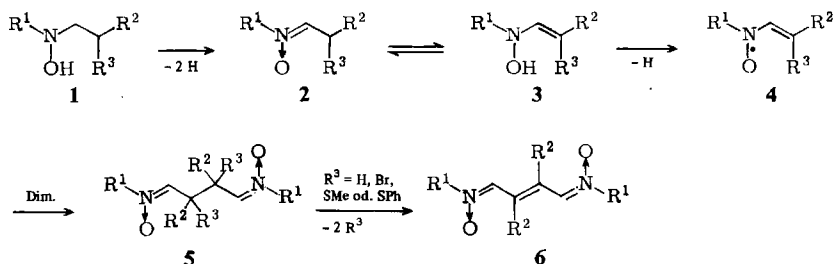
In der voranstehenden Mitteilung²⁾ haben wir die Oxidation von *N,N*-disubstituierten Hydroxylaminen **1** mit Elektronenakceptor-Substituenten am β-C-Atom zu Vinylaminyloxiden **4** beschrieben. Schon Thesing³⁾ hatte bei der Oxidation von derartigen Hydroxylaminen mit einem Überschuss an Oxidationsmittel Dehydrodimere der entsprechenden Nitrone erhalten, bei denen es sich offenbar um Dimere von Vinylaminyloxiden handelt, deren Struktur jedoch unklar war. Auch die Dehydrierung eines γ-Oxohydroxylamins, bei dem das Stickstoffatom der Hydroxyaminogruppe Teil eines Pyrrolidin-Rings war, führte mit überschüssigem Oxidationsmittel zu einem Produkt, das durch Dimerisierung eines entsprechenden Vinylaminyloxids und weitere Dehydrierung entstanden sein dürfte⁴⁾. Neben einfachen C,C-verknüpften Dimeren von Vinyl-

aminyloxiden⁵⁾ haben wir in jüngster Zeit die Struktur zweier recht komplizierter Dimerer aufklären können, die sich von β,β -disubstituierten Vinylaminyloxiden ableiten^{6,7)}. Vinylaminyloxide mit einem β -Substituenten ließen sich bis auf wenige Ausnahmen nicht direkt, sondern nur indirekt durch die mit ihrem Precursor-Nitron gebildeten Spin-trap-Radikale oder in einigen Fällen überhaupt nicht nachweisen²⁾.

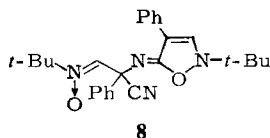
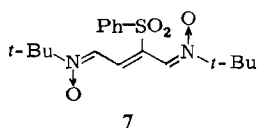
Wir haben daher die Produkte der Oxidation von Hydroxylaminen **1**, bei der solche besonders reaktiven Vinylaminyloxide auftreten sollten, untersucht. In diese Untersuchungen wurden aber auch teilweise β,β -disubstituierte Hydroxylamine **1** mit einbezogen.

Die Oxidation der Hydroxylamine **1**

Die Oxidation der Hydroxylamine **1a–g**²⁾ mit Bleidioxid in Dichlormethan führte über die Nitrone **2** bzw. *N*-Vinylhydroxylamine **3** zu den Vinylaminyloxiden **4**. Deren durch β -C, β -C-Verknüpfung gebildete Dimere **5** ließen sich jedoch nicht isolieren, vielmehr entstanden durch weitere Dehydrierung sofort die Dehydrodimeren **6a–g** in Ausbeuten zwischen 22 und 82%.



	R ¹	R ²	R ³		R ¹	R ²	R ³
a	<i>t</i> -Bu	CO ₂ Me	H	h	<i>t</i> -Bu	CN	H
b	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	CO ₂ Me	H	i	<i>t</i> -Bu	SO ₂ -Ph	H
c	Ph	COPh	H	k	<i>t</i> -Bu	CO ₂ Me	Br
d	Me	COPh	H	l	<i>t</i> -Bu	CN	SMe
e	<i>t</i> -Bu	COPh	H	m	<i>t</i> -Bu	CN	SPh
f	<i>t</i> -Bu	CO <i>t</i> -Bu	H	n	<i>t</i> -Bu	CN	Me
g	<i>t</i> -Bu	COMe	H	o	<i>t</i> -Bu	CN	Ph



Isolierte Produkte: **5n**, **6a–g**, **6h** (aus **1l** und **m**), **7** (aus **1i**), **8** (aus **1o**).

Die gelben Verbindungen **6a–g** sind im festen Zustand beständig, in Lösung zersetzt sich nur **6g** bei Raumtemperatur. Zumindest für die Darstellung von **6a** ist die Isolierung von **1a** nicht notwendig. Bei der Oxidation des Reaktionsgemisches aus Acrylsäure-methylester und *N*-*tert*-Butylhydroxylamin konnte **6a** sogar in 84% Ausbeute er-

halten werden. **6a** bildet sich auch in allerdings nur 18% Ausbeute bei der Oxidation des β,β -disubstituierten Hydroxylamins **1k**. Wahrscheinlich spaltet das intermediär gebildete Dimere **5k** Brom ab, eine Bromwasserstoffabspaltung aus **1k** oder dem daraus direkt gebildeten Dialkylaminyloxid läßt sich jedoch nicht ausschließen. Die Oxidation von **1i**, bei der das Vinylaminyloxid **4i** sich ESR-spektroskopisch nachweisen läßt²⁾, führt nicht zu **6i**, hier wird vielmehr aus **5i** Benzolsulfinsäure unter Bildung von **7** abgespalten. **6h** ließ sich nicht bei der Oxidation von **1h** isolieren, dabei entstand eine Vielzahl von Produkten. Aber bei der Dehydrierung von **1l** bzw. **1m**, bei der **4l** bzw. **4m** direkt ESR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnten²⁾, bildete sich **6h** unter Abspaltung der beiden Methylthio- bzw. Phenylthio-Gruppen in 24 bzw. 34% Ausbeute. Dagegen entstand aus **1n** erwartungsgemäß das Dimere **5n**, während aus **1o**, das ein relativ beständiges Radikal **4o** ergab²⁾, ein kompliziertes Dimeres **8** erhalten wurde. Seine Bildung könnte in der Weise erfolgt sein, daß aus **4o** durch Angriff des Sauerstoffatoms an der Nitrilgruppe partiell ein cyclisches Imino-Radikal entsteht, welches wegen seiner geringen Beständigkeit sofort von weiterem **4o** unter N, β -C-Verknüpfung abgefangen wird. Auch ein – vielleicht nur teilweiser – Ringschluß auf der Stufe des *N*-Vinylhydroxylamins **3** zum tautomeren Iminoisoxazolin mit anschließender Dehydrierung zum entsprechenden Imino-Radikal, das einerseits abgefangen wird, andererseits Ringöffnung zu **4** erfährt⁸⁾, muß diskutiert werden.

Strukturermittlung der Reaktionsprodukte

Die für die Strukturermittlung wichtigsten ¹³C- und ¹H-NMR-Daten sind in Tab. 1 zusammengefaßt. **6a** und **b** liegen in Lösung (Chloroform bzw. Dichlormethan) als Gemisch zweier Isomerer gleicher Konstitution im ungefähren Verhältnis A : B = 4 : 1 vor, wie sowohl aus den ¹H- als auch den ¹³C-NMR-Spektren erkennbar ist. Für **7** findet man in Chloroform und Dichlormethan zwei Isomere A und B in etwa gleichen Konzentrationen, während bei **6g** sogar noch ein drittes Isomeres C mit unterschiedlicher Konstitution auftritt. **6e**, **f** und **h** liegen dagegen in Lösung als einheitliche Spezies vor.

Die Konstitution von **6a**, **b** und **e–h** wird durch die für die Nitrongruppierung typischen Signale (¹³C-NMR: δ = 124.0–128.8, ¹*J*_{CH} = 182.2–185.5 Hz; ¹H-NMR: δ = 7.4–8.0), die Signale der Olefingruppierung (β -C-Atome) und der γ -C-Atome (Carbonyl-C von Ester- oder Acylgruppe; C-Atom der Nitrilgruppe) belegt. Eine Unterscheidung zwischen β -C- und γ -C-Atom von **6h** ist möglich, weil das Signal des γ -C-Atoms eine kleine Dublettaufspaltung (³*J*-Kopplung) zeigt, während das des β -C-Atoms durch eine ²*J*- und eine ³*J*-Kopplung in ein Dublett von Dubletts aufgespalten ist. Im ¹³C-NMR-Spektrum der unsymmetrischen Verbindung **7** fallen die Signale der Nitrongruppe in den Bereich von 122.2–130.2 ppm, lassen sich aber durch ihre über 180 Hz liegenden CH-Kopplungskonstanten eindeutig von den anderen Signalen in diesem Bereich unterscheiden.

Das Spektrum des Dimeren **5n** weist als entscheidende Änderung das Signal des tetraedrischen C-Atoms bei 43.9 ppm auf. Beim unsymmetrischen Dimeren **8** ist das entsprechende Signal wegen der stärker elektronenanziehenden Wirkung von N-Atom und Phenylrest nach 60.8 ppm verschoben und zeigt eine geringe Multiplettaufspaltung, die durch eine ²*J*-Kopplung mit dem Proton der Nitrongruppe und eine ³*J*-Kopp-

lung mit den *o*-Phenylprotonen verursacht wird. Ein Vergleich von **8** mit **5n** legt eine Zuordnung des Signals bei 133.9 ppm zum α -C-Atom der Nitrongruppe und des Signals bei 142.0 ppm zum C-Atom 3 des Isoxazolinrings nahe. Während das zum C-Atom 4 des Rings gehörende Signal bei 110.6 ppm eine durch 2J - und 3J -Kopplungen verursachte geringe Multipletttaufspaltung zeigt, findet man für das C-Atom 5 bei 163.1 ppm und für das Nitril-C-Atom bei 116.9 ppm nur geringe Dubletttaufspaltungen, die auf 3J -Kopplungen zurückzuführen sind.

Tab. 1. Charakteristische ^{13}C - und ^1H -NMR-Signale der Oxidationsprodukte von **1** (δ -Werte, bezogen auf TMS, J in Hz)

		^{13}C -NMR			^1H -NMR
		α -C (d, J_{CH})	β -C	γ -C	α -CH
6a	A	125.0 (185.3)	130.2	165.1	7.65
	B	124.8	129.2	164.8	7.41
6b	A	127.3 (185.3)	129.8	165.3	7.44
	B	127.8	127.7	165.3	7.43
6e		126.6 (183.1)	137.1	191.7	7.4–7.6
6f		128.8 (182.5)	136.6	208.5	7.35
6g^{a)}	A	126.3 (184.9)	136.8	198.9	7.59
	B	125.0 (182.2)	139.2	199.0	7.70
	C ^{b)}	130.6 (190.1)	89.9 ^{d)}	200.6	7.87
		142.0 ^{c)} (182.1)	109.9 ^{e)}	188.3	7.28
6h		126.3 (185.5)	114.6 ^{f)}	113.9 ^{g)}	8.03
7	A + B	122.2 (182.7)	123.9 ^{h)}	—	7.50–7.63 u.
		123.3 (180.5)	126.4 ⁱ⁾	—	7.81–7.97 ^{k)}
		128.0 (184.0)	126.4	—	8.63 (1 H)
		130.2 (187.4)	132.4	—	9.79 (1 H)
		126.1 (190.4)	43.9	116.6 (CN) 17.5 (CH ₃)	7.28
8		133.9 (191.9)	60.8 ^{l)}	116.9 ^{l)}	7.2–7.4 u.
		142.0 ^{c)} (184.7)	110.6 ^{e, l)}	163.1 ^{d, m)}	7.7–8.0 ⁿ⁾

a) Bei -20°C . – b) Isomeres anderer Konstitution. – c) C-Atom 3 des Isoxazolinrings. – d) C-Atom 5 des Isoxazolinrings. – e) C-Atom 4 des Isoxazolinrings. – f) $^{2/3}J_{\text{CH}}$ -Multipletttaufspaltung. – g) $^3J_{\text{CH}} = 8.7$ Hz, d. – h) $^1J_{\text{CH}} = 168.8$ Hz, d. – i) $^1J_{\text{CH}} = 163.9$ Hz, d. – k) Insgesamt 4 H, überlagert von den Signalen der Aromaten-H. – l) $\text{C}\equiv\text{N}$: $^3J_{\text{CH}} = 3.4$ Hz, d. – m) $^3J_{\text{CH}} = 8.6$ Hz, d. – n) 2H, überlagert von den Signalen der Aromaten-H.

Aus den ^{13}C -NMR-Daten des Isomeren **6g** C läßt sich die Struktur eines 3-Isoxazolins ableiten. Die chemischen Verschiebungen der Signale der C-Atome 3 (142.0 ppm) und 4 (109.9 ppm) stimmen gut mit den entsprechenden Signalen von **8** überein. Die Lage des Signals des tetraedrischen C-Atoms 5 bei 89.9 ppm wird ganz wesentlich durch die Nachbarschaft des O-Atoms bestimmt.

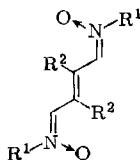
Versuche zur Trennung der beiden Isomeren A und B von **6a** mit Hilfe von Dünnschicht- und Hochdruckflüssigkeits-Chromatographie blieben erfolglos. Tatsächlich zeigte das ^1H -NMR-Spektrum nach Auflösen von **6a** in CD_2Cl_2 bei -78°C und sofortiger Messung bei -58°C nur die Signale des Isomeren A. Aber schon bei -40°C beobachtet man auch die Signale des Isomeren B, und bei -20°C ist innerhalb von 1 1/2 Stunden die Einstellung des Gleichgewichts zwischen den beiden Isomeren erfolgt. Andererseits zeigt das ^1H -NMR-Spektrum von **6a** bei 105°C in $[\text{D}_6]\text{Toluol}$ eine starke Linienverbreiterung, die dazu führt, daß die Linienpaare von A und B jeweils zu einer breiten Linie verschmelzen.

Während also bei **6a** und vermutlich auch im analogen Fall **6b** im festen Zustand nur eine Form vorliegt, existieren bei **7** mit großer Wahrscheinlichkeit bereits im festen Zustand die beiden Isomeren A und B. Hier wurden nämlich nach Auflösen der Substanz in CD_2Cl_2 bei -78°C und sofortiger Messung bei -58°C die ^1H -NMR-Signale von A und B im gleichen Intensitätsverhältnis wie bei Raumtemperatur beobachtet.

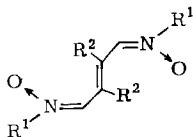
Bei Verbindung **6g**, die sich bei der Meßtemperatur der NMR-Geräte (zwischen 25 und 30°C) zu zersetzen beginnt, sind die Verhältnisse noch komplizierter. Auch hier liegt im festen Zustand wohl nur das Isomere A vor. Löst man **6g** bei -30°C in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, so zeigt das ^1H -NMR-Spektrum, daß die Verbindung zunächst überwiegend als Isomeres A vorliegt, während B und C nur in kleinen Anteilen vorhanden sind. Im Laufe mehrerer Stunden nimmt jedoch der Anteil von A zugunsten des Anteils von C ab, aber auch das Verhältnis (A + C) : B nimmt ab, so daß also B und C auf Kosten von A gebildet werden. Eine Temperaturerhöhung verringert den Anteil der Komponente A weiter.

Für die Verbindungen **6** ist grundsätzlich eine Reihe von verschiedenen Konfigurationen möglich, da sowohl an der zentralen Doppelbindung als auch an den beiden Nitrongruppierungen *cis-trans*-Isomerie auftreten kann. Auf Grund der NMR-Spektren kann zwar keine völlig eindeutige Entscheidung getroffen werden, die Zahl der Signale für die einheitlich vorliegenden Verbindungen **6e**, **f** und **h** und für die beiden isomeren Formen A und B von **6a**, **b** und **g** erlaubt es jedoch, Isomere mit unterschiedlicher Konfiguration an den beiden Nitrongruppierungen auszuschließen. Da bei *N-tert*-Butylnitronen die *Z*-Konfiguration aus sterischen Gründen entscheidend bevorzugt wird⁹⁾, kann man davon ausgehen, daß für Verbindungen des Typs **6** mit $\text{R}^1 = \text{tert-Butyl}$ oder Cyclohexyl die Konfigurationen *ZEZ* und *ZZZ* wesentlich günstiger sind als *EEE* und *EZE*. **6e** und **f** mit ihren sterisch anspruchsvollen Acylresten R^2 sollten dann auf jeden Fall in der *ZEZ*-Konfiguration vorliegen, aber auch für **6h** ist das wahrscheinlich. Für die Isomerenpaare A/B von **6a**, **b** und **g** sollten die Konfigurationen *ZEZ* und *ZZZ* zutreffen, wobei der Hauptkomponente A vermutlich die *ZEZ*-Konfiguration zukommt. Prinzipiell wäre noch die Möglichkeit zu diskutieren, daß zwei Konformationsisomere von *ZEZ* mit *cisoider* und *transoider* Anordnung der Substituenten an den beiden Einfachbindungen *s-Z,s-Z* oder *s-E,s-E* vorliegen, die durch

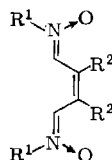
eine ausreichend hohe Energiebarriere an einer schnellen gegenseitigen Umwandlung bei Raumtemperatur gehindert werden.



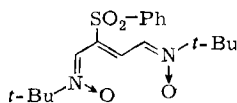
ZEZ-s-Z,s-Z-6



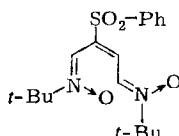
ZEZ-s-E,s-E-6



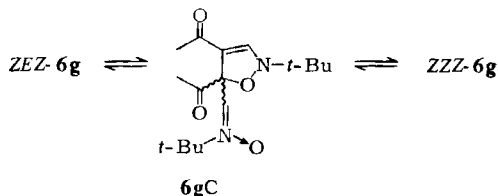
ZZZ-s-Z,s-Z-6



ZZZ-s-E,s-E-7



ZEZ-s-E,s-E-7



Im Hochtemperatur- ^1H -NMR-Spektrum von **6a** (105°C) werden zwar die Signale so stark verbreitert, daß für jedes Linienpaar nur noch eine breite Linie sichtbar ist, doch wäre bei dieser Temperatur auf jeden Fall mit einer in bezug auf die NMR-Zeitskala schnellen Umwandlung von Konformationsisomeren zu rechnen, so daß statt jeweils zweier Signale nur ein scharfes Signal zu erwarten wäre. Wir halten daher diese Möglichkeit für wenig wahrscheinlich und geben der Erklärung mit Hilfe der Konfigurationsisomeren ZEZ/ZZZ den Vorzug.

In Verbindung **7** sind die Verhältnisse durch die unsymmetrische Substitution noch unübersichtlicher. Aber auch hier darf wohl vom Vorliegen zweier Konfigurationsisomerer ZZZ und ZEZ ausgegangen werden. Wie sich mit Hilfe von Kalottenmodellen zeigen läßt, sollte hier jeweils eine *s-E*-Anordnung an den beiden Einfachbindungen sterisch am günstigsten sein.

Die Umwandlung von **6g A** in **6g C** stellt eines der wenigen Beispiele einer 1,5-dipolaren Cyclisierung¹⁰⁾ dar, an der eine Nitrongruppe beteiligt ist¹¹⁾. Die Untersuchungen deuten darauf hin, daß sich C auch in das Isomere B umwandeln kann und umgekehrt. Das scheint zwar die Woodward-Hoffmann-Regeln zu verletzen, aber das Vorhandensein von freien Elektronen am Sauerstoffatom läßt eine nach den Woodward-Hoffmann-Regeln streng stereospezifisch verlaufende Ringöffnung bzw. einen streng stereospezifisch verlaufenden Ringschluß wenig wahrscheinlich erscheinen. Mit der Ausbildung des Valenztautomeren C als intermediäre Zwischenstufe würde die relativ

leichte gegenseitige Umwandlung der Konfigurationsisomeren A und B eine plausible Erklärung finden.

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

Experimenteller Teil

Zur Aufnahme der Spektren dienten die folgenden Geräte: IR: Beckman IR-33 und Perkin-Elmer 577. – $^1\text{H-NMR}$: Varian T 60, Jeol FX-100 und Bruker WH-400. – $^{13}\text{C-NMR}$: Jeol FX-100 und Bruker WH-400. – MS: Varian 711 (Felddesorption FD), Varian CH 7 (Electron Impact EI, 70 eV).

Darstellung der Hydroxylamine 1: Siehe Lit.²⁾, vorstehend.

Allgemeine Vorschrift zur Oxidation der Hydroxylamine 1

Zu der heftig gerührten vierfachen molaren Menge PbO_2 in CH_2Cl_2 tropft man bei 0°C oder bei Raumtemp. die Lösung des Hydroxylamins **1** in CH_2Cl_2 . Nach mehrstündigem Rühren werden die Bleioxid-Reste abgetrennt, dann destilliert man das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer ab. Der Rückstand wird in wenig Ether aufgenommen, wobei die Produkte auskristallisieren.

2,3-Bis(N-tert-butyl-N-oxidoiminiomethyl)-2-butendisäure-dimethylester (6a): 1 h bei 0°C , dann 18 h bei Raumtemp., Ausb. 72%, Schmp. $139-141^\circ\text{C}$, gelbe Kristalle. – **6a** wurde in 84% Ausb. erhalten, wenn äquimolare Mengen *N-tert*-Butylhydroxylamin und Acrylsäure-methylester in CH_2Cl_2 bei Raumtemp. zusammengegeben und nach 2stdg. Stehenlassen direkt oxidiert wurden. – **6a** entstand nach der Oxidation des Hydroxylamins **1k** bei Raumtemp. nach 18 h in 18% Ausb. – IR (KBr): 3160, 2990, 1720 (C=O), 1530 (C=N), 1360, 1270, 1160 cm^{-1} ($\text{N}\rightarrow\text{O}$). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): Isomeres A: $\delta = 1.50$ (s; *t*-Bu), 3.84 (s; OCH_3), 7.65 (s; $=\text{CH}$). Isomeres B: $\delta = 1.54$ (s; *t*-Bu), 3.80 (s; OCH_3), 7.41 (s; $=\text{CH}$). – Verhältnis der Protonensignale: 18:6:2. Verhältnis der Signale A:B \approx 4:1. – Die Aufnahme der Tieftemperatur-Spektren erfolgte in CD_2Cl_2 (100 MHz). Dazu wurde die Substanz bei -78°C gelöst und danach sofort das Spektrum bei -58°C aufgenommen. Dabei traten nur die Signale der Protonen der *tert*-Butyl-, Ester- und Nitrongruppe des Isomeren A auf. Spätere Messungen bei -40 und -20°C zeigten ein allmähliches Anwachsen der Signale des Isomeren B. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 25 MHz): Isomeres A: $\delta = 27.6$ (q, $^1J_{\text{CH}} = 128.8$ Hz; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, m, $^3J_{\text{CH}}$), 52.2 (q, $^1J_{\text{CH}} = 147.6$ Hz; OCH_3), 70.8 (s; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, m, $^2J_{\text{CH}}$), 125.0 (d, $^1J_{\text{CH}} = 185.3$ Hz; N=CH), 130.2 (s; $=\text{C}-\text{CO}_2\text{CH}_3$, m, $^{2/3}J_{\text{CH}}$), 165.1 (s; CO_2CH_3 , m, $^3J_{\text{CH}}$). Isomeres B: $\delta = 27.9$, 52.2, 71.4, 124.8, 129.2, 164.8. – MS (EI): $m/e = 342$ (M^+ , 4.2%).

$\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_6$ (342.4) Ber. C 56.13 H 7.65 N 8.18 Gef. C 55.98 H 7.78 N 8.20

2,3-Bis(N-cyclohexyl-N-oxidoiminiomethyl)-2-butendisäure-dimethylester (6b): 1 h bei 0°C , 18 h bei Raumtemp., Ausb. 39%, Schmp. 196°C (Zers.), gelber Feststoff. – IR (KBr): 3105, 2967, 2860, 1725 (C=O), 1535 (C=N), 1451, 1278, 1177 ($\text{N}\rightarrow\text{O}$), 960 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 1.16-1.36$ und $1.65-2.01$ (m; 20H, Cyclohexyl-H), 3.8 (m, breit; 2H, Cyclohexyl-H), 3.86 und 3.79 (s; 6H, OCH_3), 7.44 und 7.43 (s; 2H, $=\text{CH}$). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 25 MHz): $\delta = 24.6$ (t; Cyclohexyl-C), 30.8 (t; Cyclohexyl-C), 31.3 (t; Cyclohexyl-C), 52.7 (q, $^1J_{\text{CH}} = 147.6$ Hz; OCH_3), 74.6 (d; Cyclohexyl-C), 127.3 (d, $^1J_{\text{CH}} = 185.3$ Hz; N=CH), 129.8 (s; $=\text{C}-\text{CO}_2\text{CH}_3$), 165.3 (s; CO_2CH_3), zusätzliche Signale des Isomeren B: $\delta = 24.7$, 52.5, 75.3, 127.7, 127.8. – MS (FD): $m/e = 394$ (M^+ , 100%).

$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_6$ (394.5) Ber. C 60.90 H 7.67 N 7.10 Gef. C 60.51 H 7.53 N 7.07

N,N'-(2,3-Dibenzoyl-2-butendiyliden)bis(anilin-N-oxid) (6c): 1 h bei 0°C , 6 h bei Raumtemp., Ausb. 61%, Schmp. $170-171^\circ\text{C}$ (aus CH_3OH /Aceton), gelber Feststoff. – IR (KBr): 3035,

1670 (C=O), 1600, 1535 (C=N), 1490, 1450, 1390, 1320, 1280, 1210, 1090 (N→O), 1010, 930, 775, 720, 695 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃, 60 MHz): δ = 7.2–7.6 (m; 16H, Aromaten-H), 7.85–8.2 (m; 6H, 4 Aromaten-H + 2 =CH). – MS (FD): *m/e* = 474 (M⁺, 100%).

C₃₀H₂₂N₂O₄ (474.5) Ber. C 75.94 H 4.67 N 5.90 Gef. C 75.63 H 4.74 N 5.87

N,N'-(2,3-Dibenzoyl-2-butendiyliden)bis(methylamin-N-oxid) (**6d**): 1 h bei 0°C, 6 h bei Raumtemp., Ausb. 52%, Schmp. 195–197°C (aus C₂H₅OH), gelber Feststoff. – IR (KBr): 3070, 3035, 1670 (C=O), 1560 (C=N), 1460, 1415, 1330, 1280, 1105, 1090, 1050, 1030, 970, 760 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃/[D₆]DMSO, 60 MHz): δ = 3.7 (s; 6H, CH₃), 7.5 (s; 2H, =CH), 7.8–8.0 (m; 6H, Aromaten-H), 8.1–8.4 (m; 4H, Aromaten-H). – MS (FD): *m/e* = 350 (M⁺, 100%).

C₂₀H₁₈N₂O₄ (350.4) Ber. C 68.56 H 5.18 N 8.00 Gef. C 68.55 H 5.11 N 7.87

N,N'-(2,3-Dibenzoyl-2-butendiyliden)bis(tert-butylamin-N-oxid) (**6e**): 1 h bei 0°C, 18 h bei Raumtemp., Ausb. 82%, Schmp. 172°C (aus C₂H₅OH), gelber Feststoff. – IR (KBr): 3080, 3030, 2980, 2940, 1665 (C=O), 1600, 1540 (C=N), 1450, 1405, 1360, 1320, 1290, 1200, 1140 (N→O), 1040, 950, 790, 750, 705 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃, 60 MHz): δ = 1.2 (s; 18H, *t*-Bu), 7.4–7.6 (m; 8H, 6 Aromaten-H + 2 =CH), 7.8–8.0 (m; 4H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 25 MHz): δ = 27.6 (q, ¹J_{CH} = 128.3 Hz; C(CH₃)₃, sept, ³J_{CH}), 70.5 (s; C(CH₃)₃, m, ²J_{CH}), 126.6 (d, ¹J_{CH} = 183.1 Hz; =CH), 127.7 (d, ¹J_{CH} = 161.1 Hz; *o*-Aromaten-C, *t*, ³J_{CH}), 128.3 (d, ¹J_{CH} = 155.1 Hz; *m*-Aromaten-C, d, ³J_{CH}), 132.8 (d, ¹J_{CH} = 161.0 Hz; *p*-Aromaten-C, *t*, ³J_{CH}), 136.7 und 137.1 (s; C=C und Aromaten-C-1, m, ^{2/3}J_{CH}), 191.7 (s; C=O, m, ³J_{CH}). – MS (FD): *m/e* = 434 (M⁺, 100%).

C₂₆H₃₀N₂O₄ (434.5) Ber. C 71.87 H 6.96 N 6.45 Gef. C 71.63 H 7.03 N 6.55

N,N'-(2,3-Dipivaloyl-2-butendiyliden)bis(tert-butylamin-N-oxid) (**6f**): 1 h bei 0°C, 18 h bei Raumtemp., Ausb. 22%, Schmp. 189°C (Zers.), gelber Feststoff. – IR (KBr): 3165, 2980, 1678 (C=O), 1540 (C=N), 1360, 1190, 1130 (N→O), 1070 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 1.20 (s; 18H, *t*-Bu), 1.43 (s; 18H, *t*-Bu), 7.35 (s; 2H, =CH). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 25 MHz): δ = 26.7 (q, ¹J_{CH} = 127.1 Hz; C(CH₃)₃, m, ³J_{CH}), 27.9 (q, ¹J_{CH} = 128.1 Hz; C(CH₃)₃, m, ³J_{CH}), 45.6 (s; COC(CH₃)₃, m, ²J_{CH}), 70.5 (s; N–C(CH₃)₃, m, ²J_{CH}), 128.8 (d, ¹J_{CH} = 182.5 Hz; =CH), 136.6 (s; C=C, m, ^{2/3}J_{CH}), 208.5 (s; C=O, m, ³J_{CH}). – MS (EI): *m/e* = 394 (M⁺, 3.2%).

C₂₂H₃₈N₂O₄ (394.5) Ber. C 66.97 H 9.71 N 7.10 Gef. C 66.97 H 9.57 N 7.09

N,N'-(2,3-Diacetyl-2-butendiyliden)bis(tert-butylamin-N-oxid) (**6g**): 1 h bei 0°C, 1 h bei Raumtemp., 46% Ausb., Schmp. 98°C (Zers.), gelbe Kristalle. – IR (KBr): 3155, 2978, 1690 (C=O), 1530 (C=N), 1358, 1162 cm⁻¹ (N→O). – ¹H-NMR ([D₆]Aceton, 400 MHz): Isomeres A: δ = 1.47 (s; *t*-Bu), 2.16 (s; CH₃CO), 7.59 (s; =CH). – Isomeres B: δ = 1.52 (s; *t*-Bu), 2.06 (s; CH₃CO), 7.70 (s; =CH). Isomeres C: δ = 1.34 (s; *t*-Bu), 1.46 (s; *t*-Bu), 2.11 (s; CH₃CO), 2.17 (s; CH₃CO), 7.28 (s; =CH), 7.87 (s; =CH). – ¹H-NMR ([D₆]Aceton, 100 MHz, –30 bis –4°C): **6g** wurde bei –30°C gelöst und das Spektrum bei dieser Temperatur mehrfach in zeitlichem Abstand aufgenommen. Danach wurde die Meßtemperatur sukzessive erhöht. Die Zuordnung der Signale zu den Isomeren A, B und C erfolgte mit Hilfe der relativen Intensitäten und ihren zeitlichen Veränderungen auch bei verschiedenen Temperaturen. – ¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 100.6 MHz, –20°C): Isomeres A: δ = 27.7 (q; C(CH₃)₃, 30.8 (q; CH₃CO), 70.9 (s; C(CH₃)₃), 126.3 (d, ¹J_{CH} = 184.9 Hz; N=CH), 136.8 (s; C=C), 198.9 (s; C=O). Isomeres B: δ = 27.8 (q; C(CH₃)₃), 29.9 (q; CH₃CO), 71.4 (s; C(CH₃)₃), 125.0 (d, ¹J_{CH} = 182.2 Hz; N=CH), 139.2 (s; C=C), 199.0 (s; C=O). Isomeres C: δ = 26.3 (CH₃CO), 26.7 (CH₃CO), 26.9 (C(CH₃)₃), 27.5 (C(CH₃)₃), 61.1 (C(CH₃)₃), 69.9 (C(CH₃)₃), 89.9 (C-5), 109.9 (C-4), 130.6 (d, ¹J_{CH} = 190.1 Hz; CH=N(O)–), 142.0 (d, ¹J_{CH} = 182.1 Hz; C-3), 188.3 (C=O), 200.6 (C=O). – Die entkoppelten ¹³C-NMR-Spektren (CD₂Cl₂, 100.6 MHz) wurden bei verschiedenen Temperaturen zwischen

– 30 und + 5 °C in zeitlichen Abständen aufgenommen. Bei Zuordnung der Signale zu A, B und C wurde analog verfahren wie bei den ^1H -NMR-Spektren. – MS (EI): $m/e = 310$ (M^+ , 1.6%).

$\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4$ (310.4) Ber. C 61.91 H 8.44 N 9.03 Gef. C 61.77 H 8.56 N 8.98

2,3-Bis(*N*-tert-butyl-*N*-oxidoiminomethyl)-2-butendinitril (6h): Aus **11** bzw. **1m** nach 15 h bzw. 18 h Raumtemp., Ausb. 24 bzw. 34%, Schmp. 173–175 °C (Zers.), gelber Feststoff. – IR (KBr): 3170, 2990, 2230 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1530 ($\text{C}=\text{N}$), 1400, 1350, 1230, 1190, 1170, 1135, 780 cm^{-1} . – ^1H -NMR (CDCl_3 , 100 MHz): $\delta = 1.58$ (s; 18H, *t*-Bu), 8.03 (s; 2H, =CH). – ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 100.6 MHz): $\delta = 28.0$ (q, $^1J_{\text{CH}} = 128.6$ Hz; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, sept, $^3J_{\text{CH}}$), 74.1 (s; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, m, $^{2/3}J_{\text{CH}}$), 113.9 (s; $\text{C}\equiv\text{N}$, d, $^3J_{\text{CH}} = 8.7$ Hz), 114.6 (s; $\text{C}\equiv\text{N}$, m, $^{2/3}J_{\text{CH}}$), 126.3 (d, $^1J_{\text{CH}} = 185.5$ Hz; =CH). – MS (EI): $m/e = 276$ (M^+ , 13%).

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_4$ (276.3) Ber. C 60.85 H 7.29 N 20.27 Gef. C 60.47 H 7.22 N 19.85

2,3-Bis(*N*-tert-butyl-*N*-oxidoiminomethyl)-2,3-butandicarbonitril (5n): Aus **1n**, 6 h bei Raumtemp. mit Nickelperoxid oxidiert. Ausb. 60%, Schmp. 171–172 °C (Zers.), farbloser Feststoff. – IR (KBr): 3160, 3110, 2990, 2260 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1560 ($\text{C}=\text{N}$), 1470, 1400, 1360, 1190, 1125 ($\text{N}\rightarrow\text{O}$), 730 cm^{-1} . – ^1H -NMR ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 100 MHz): $\delta = 1.40$ (s; 18H, *t*-Bu), 1.72 (s; 6H, CH_3), 7.28 (s; 2H, =CH). – ^{13}C -NMR ($[\text{D}_6]\text{DMSO}/\text{CDCl}_3$, 25 MHz): $\delta = 17.5$ (CH_3), 27.3 (q, $^1J_{\text{CH}} = 128.1$ Hz; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 43.9 (s; CCN), 71.4 (s; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 116.6 (s; $\text{C}\equiv\text{N}$), 126.1 (d, $^1J_{\text{CH}} = 190.4$ Hz; –CH=N). – MS (EI): $m/e = 306$ (M^+ , 3.1%).

$\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_2$ (306.4) Ber. C 62.72 H 8.55 N 18.29 Gef. C 62.55 H 8.49 N 18.30

***N,N'*-(2-(Phenylsulfonyl)-2-butendiyliden)bis(tert-butylamin-*N*-oxid) (7):** Aus **1i**, 5 h bei Raumtemp., Ausb. 71%, Schmp. 132–133 °C (Zers.), gelbe Kristalle. – IR (KBr): 3160, 3055, 2980, 1588 ($\text{C}=\text{N}$), 1427, 1368, 1310, 1259, 1150, 1125, 1089 ($\text{N}\rightarrow\text{O}$), 930, 740 cm^{-1} . – ^1H -NMR (CDCl_3 , 400 MHz): Isomere A und B: $\delta = 1.45$ (s; *t*-Bu), 1.50 (s; *t*-Bu), 1.51 (s; *t*-Bu), 1.53 (s; *t*-Bu), zusammen 36H; 7.50–7.63 (m) und 7.81–7.97 (m), zusammen 14H (10 Aromaten-H + 4 =CH), 8.63 (d, $J = 10.8$ Hz; 1H, =CH), 9.79 (d, $J = 10.8$ Hz; 1H, =CH). – Für die Tieftemperaturmessung bei – 58 °C (100 MHz) wurde die Substanz bei – 78 °C in CD_2Cl_2 gelöst und sofort vermessen. Dabei traten die Signale für die Isomeren A und B im gleichen Verhältnis auf wie bei den Messungen bei Raumtemp., wie sich besonders im Bereich der Signale der *tert*-Butylprotonen erkennen ließ. – ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 100.6 MHz): Isomere A und B: $\delta = 27.8$ (q; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 27.9 (q; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 27.9 (q; 2 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, etwa doppelte Intensität), 71.9 (s; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, etwa doppelte Intensität), 72.5 (s; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 72.7 (s; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 122.2 (d, $^1J_{\text{CH}} = 182.7$ Hz; d, $^{2/3}J_{\text{CH}}$, Nitron-C), 123.3 (d, $^1J_{\text{CH}} = 180.5$ Hz; d, $^{2/3}J_{\text{CH}}$, Nitron-C), 123.9 (d, $^1J_{\text{CH}} = 168.8$ Hz; m, $^{2/3}J_{\text{CH}}$, =CH), 126.4 (d, $^1J_{\text{CH}} = 163.9$ Hz; m, $^{2/3}J_{\text{CH}}$, =CH), 126.4 (s; =C– SO_2 –Ph), 127.1 (d, $^1J_{\text{CH}} = 165.8$ Hz; m, $^{2/3}J_{\text{CH}}$, *m*-Aromaten-C, etwa doppelte Intensität), 128.0 (d, $^1J_{\text{CH}} = 184.0$ Hz; d, $^{2/3}J_{\text{CH}}$, Nitron-C), 129.1 (d, $^1J_{\text{CH}} = 165$ Hz; *o*-Aromaten-C), 129.2 (d, $^1J_{\text{CH}} = 163.9$ Hz; t, $^3J_{\text{CH}}$, *o*-Aromaten-C), 130.2 (d, $^1J_{\text{CH}} = 187.4$ Hz; d, $^{2/3}J_{\text{CH}}$, Nitron-C), 132.4 (s; =C– SO_2 –Ph), 133.3 (d, $^1J_{\text{CH}} = 162.5$ Hz; t, $^3J_{\text{CH}}$, *p*-Aromaten-C), 133.5 (d, $^1J_{\text{CH}} = 163.3$ Hz; t, $^3J_{\text{CH}}$, *p*-Aromaten-C), 140.1 (s; t, $^3J_{\text{CH}}$, Aromaten-C-1), 141.0 (s; t, $^3J_{\text{CH}}$, Aromaten-C-1). – MS (FD): $m/e = 366$ (M^+ , 100%).

$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ (366.5) Ber. C 58.99 H 7.15 N 7.64 Gef. C 58.59 H 7.13 N 7.51

α -(*N*-tert-Butyl-*N*-oxidoiminomethyl)- α -[(2-tert-butyl-4-phenyl-3-isoxazolin-5-yliden)amino]-phenylacetonitril (8): Aus **1o**, 18 h bei Raumtemp., Ausb. 30%, Schmp. 158 °C, farblose Kristalle. – IR (KBr): 3130, 3060, 2975, 1630 ($\text{C}=\text{N}$), 1448, 1198 ($\text{N}\rightarrow\text{O}$), 760, 690 cm^{-1} , $\text{C}\equiv\text{N}$ -Bande zu geringe Intensität. – ^1H -NMR (CDCl_3 , 100 MHz): $\delta = 1.17$ (s; 9H, *t*-Bu), 1.46 (s; 9H, *t*-Bu), 7.2–7.4 und 7.7–8.0 (m; 12H, 10 Aromaten-H und 2 =CH). – ^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , 100.6 MHz): $\delta = 26.1$ (q, $^1J_{\text{CH}} = 127.5$ Hz; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, m, $^3J_{\text{CH}}$), 27.9 (q, $^1J_{\text{CH}} = 128.0$ Hz; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, m, $^3J_{\text{CH}}$), 60.8 (s; Ph–C–CN, m, $^{2/3}J_{\text{CH}}$), 62.9 (s; $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{N}$, m, $^{2/3}J_{\text{CH}}$), 70.5 (s;

$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{N}(\text{O})=$, m, $^{2/3}J_{\text{CH}}$, 110.6 (s; C-4-Isoxazolinring, m, $^{2/3}J$), 116.9 (s; $-\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$, d, $^3J_{\text{CH}} = 3.4$ Hz), 126.5 (d, $^1J_{\text{CH}}$; *o*-Aromaten-C, t, $^3J_{\text{CH}}$), 127.1 (d, $^1J_{\text{CH}}$; *o*-Aromaten-C, t, $^3J_{\text{CH}}$), 127.5 (d, $^1J_{\text{CH}}$; *p*-Aromaten-C, t, $^3J_{\text{CH}}$), 128.1 (d, $^1J_{\text{CH}}$; *m*-Aromaten-C und *p*-Aromaten-C, m, $^3J_{\text{CH}}$), 128.7 (d, $^1J_{\text{CH}}$; *m*-Aromaten-C, d, $^3J_{\text{CH}}$), 130.0 (s; Aromaten-C-1, t, $^3J_{\text{CH}}$), 133.9 (d, $^1J_{\text{CH}} = 191.9$ Hz; $-\text{CH}=\text{N}(\text{O})-$), 139.4 (s; Aromaten-C-1, t, $^3J_{\text{CH}}$), 142.0 (d, $^1J_{\text{CH}} = 184.7$; C-3-Isoxazolinring), 163.1 (s; C-5-Isoxazolinring, d, $^3J_{\text{CH}} = 8.6$ Hz). – MS (FD): $m/e = 430$ (M^+ , 100%).

$\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_2$ (430.5) Ber. C 72.53 H 7.02 N 13.01 Gef. C 72.31 H 6.89 N 12.82

- 1) 1a) Teil der Dissertation *M. Schmidt*, Univ. Marburg 1982. – 1b) Teil der Dissertation *Th. Schwerzel*, Univ. Marburg, in Vorbereitung.
- 2) *H. G. Aurich, M. Schmidt und Th. Schwerzel*, Chem. Ber. **118**, 1086 (1985), vorstehend.
- 3) *J. Thesing, A. Müller und G. Michel*, Chem. Ber. **88**, 1027 (1955).
- 4) 4a) *D. St. C. Black, V. M. Clark, B. G. Odell und Lord Todd*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1976**, 1944; weitere Dehydrodimerisierungen von 1-Hydroxypyrrolidinen siehe: 4b) *D. St. C. Black, V. M. Clark, B. G. Odell und Lord Todd*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1976**, 1942; – 4c) *D. St. C. Black und A. B. Boscacci*, Aust. J. Chem. **30**, 1353 (1977).
- 5) 5a) *H. G. Aurich*, Can. J. Chem. **60**, 1414 (1982); siehe auch: 5b) *F. DeSarlo, A. Brandi und A. Guarna*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1982**, 1395.
- 6) *H. G. Aurich, G. Baum, W. Massa, K.-D. Mogendorf und M. Schmidt*, Chem. Ber. **117**, 2615 (1984).
- 7) *H. G. Aurich, K.-D. Mogendorf und M. Schmidt*, J. Org. Chem. **49**, 2654 (1984).
- 8) Siehe z. B.: *H. G. Aurich, G. Blinne und W. Dersch*, Liebigs Ann. Chem. **762**, 154 (1972).
- 9) *J. Bjørger, D. R. Boyd, D. C. Neill und W. B. Jennings*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1977**, 254.
- 10) *E. C. Taylor und I. J. Turchi*, Chem. Rev. **79**, 181 (1979).
- 11) 11a) *N. S. Ooi und D. A. Wilson*, J. Chem. Res. (S) **1980**, 394; (M) **1980**, 4726. – 11b) *A. R. Forrester und S. P. Hepburn*, J. Chem. Soc. C **1970**, 1277.

[85/84]