

REAKTIONEN STERISCH GEHINDERTER NITROVERBINDUNGEN II¹⁾

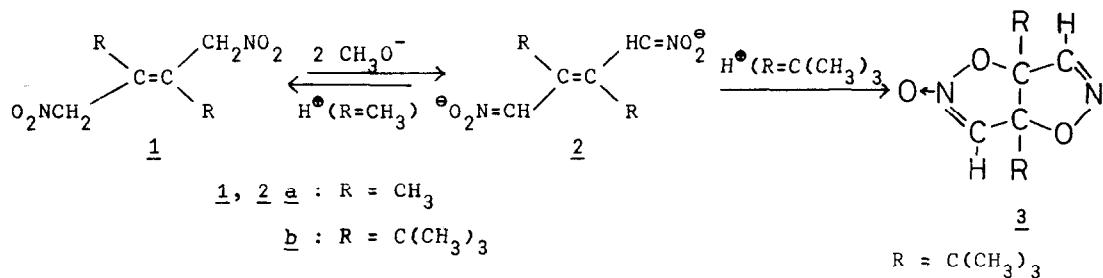
EIN UNGEWÖHNLICHER RINGSCHLUSS. ABFANGREAKTIONEN MIT N-HYDROXY-ISOCYANAT

A.Berndt

Institut für Organische Chemie der Universität Marburg (Lahn)

(Received in Germany 27 November 1969; received in UK for publication 10 December 1969)

Die 1,4-Dinitro-2,3-dialkyl-2-butene 1a und 1b²⁾ lassen sich bei 0°C mit 2 Äquiv. Methylat in die Di-Anionen 2a³⁾ und 2b überführen, deren in Methanol/Äther schwerlösliche Na-Salze leicht isoliert werden können.

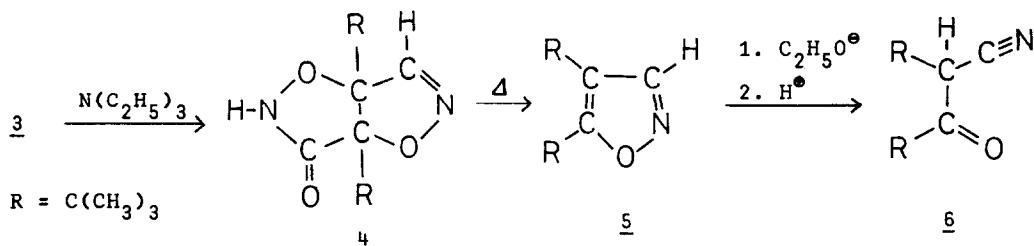


Während beim Ansäuern einer wässrigen Lösung von 2a erwartungsgemäß 1a zurückgebildet wird, entsteht unter diesen Bedingungen aus 2b keine nachweisbare Menge 1b, sondern in guter Ausbeute (> 80%) 7,8-Di-t-butyl-7,8-dihydro-isoxazolo-[5,4-d]-isoxazol-N-oxid 3. In D_2O mit DCI wird aus 2b das gleiche, Deuterium-freie Produkt 3 erhalten. Die Struktur von 3 ergibt sich aus C,H,N-Analyse, Molmasse:ber. 240; gef. 249 (osmometrisch), den spektralen Daten der Tabelle und den im Folgenden beschriebenen chemischen Reaktionen. Beim Erhitzen in Triäthylamin (45 Min. Rückfluß) wird 3 nach Art einer Aldo-Nitron → Säureamid-Umlagerung⁶⁾ in 7,8-Di-t-butyl-2,3,7,8-tetrahydro-isoxazolo-[5,4-d]-isoxazol-3-on 4 umgewandelt (Ausbeute > 80%). 4 zerfällt beim Erhitzen in Lösungsmitteln (z.B. CHCl_3 , C_6H_6 , Alkohole, Anilin) auf 60-80°C innerhalb einer Stunde quantitativ in 4,5-Di-t-butyl-isoxazol 5. Die für Isoxazole charakteristische Spaltung mit Alkoholat gelingt bei 5 erst in der Hitze (Äthylat, 2h Rückfluß). Sie führt nach dem Ansäuern zum erwarteten 2,2,5,5-Tetra-methyl-4-cyan-hexan-3-on 6.

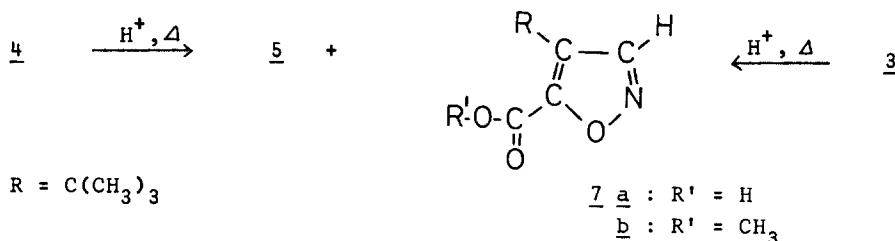
TABELLE

Verb. ^{a)}	Fp; Kp; Subl. [°C/Torr]	NMR ^{b)}			IR ^{c)}			Massenspektrum m/e (%)
		C(CH ₃) ₃	CH	andere	C=N	C=O	andere	
<u>1b</u>	Fp=132-133 ²⁾	1,24		5,47 (CH ₂)			1540 1350 (NO ₂)	
<u>2b</u>		1,30 ^{d)}	6,83 ^{d)}					
<u>3</u>	Fp=208-209 (aus Äthanol) Subl. 115/10 ⁻²	1,25 1,30	6,25 7,50 ^{e)}		1654		1200 (C-O, 1234 N+O) 1254	181(13) 166(100)
<u>4</u>	Fp=152 (aus Benzol)	1,24 1,28	7,58	6,54 ^{f)} (NH)	1600	1725	3200 ^{g)} (N-H)	240 ^{h)} (<1) 184(23) 181(10) 166(100)
<u>5</u>	Kp=40/0,05	1,39 1,47	8,10		1580 ⁱ⁾			181 ^{h)} (7) 166(100)
<u>6</u>	Fp=45 Kp=114/12	1,13 1,20	3,80			1720	2220 ⁱ⁾ (C≡N)	
<u>7a</u>	Fp=132 (aus Äthanol/ Wasser)	1,52	8,62	11,13 (OH)	1574	1682	3520 (O-H)	
<u>7b</u>	Fp=44 Subl. 30/10 ⁻²	1,52	8,53	3,88 (OCH ₃)	1581	1727		

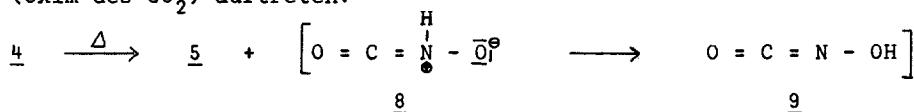
a) Die C,H,N-Analysen aller neuen Verbindungen stimmen gut mit den berechneten Werten überein; b) in CDCl₃, δ-Skala, alle Signale sind Singulets; c) in CCl₄, cm⁻¹; d) in D₂O, Dioxan (δ = 3,68) intern; e) Proton des Isoxazolin-Rings⁴⁾, die größere Abschirmung des Protons des Isoxazolin-N-oxid-Rings entspricht den relativen chemischen Verschiebungen vergleichbarer Protonen von Nitronsäureestern und Oxim-0-äthern⁵⁾; f) verschwindet beim Schütteln mit D₂O; g) in Nujol; h) Molekular-Peak; i) Film



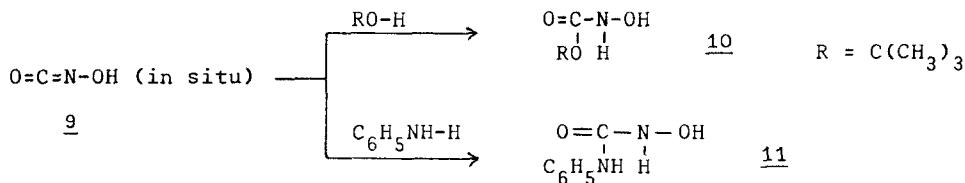
Das mit 6 im Gleichgewicht vorliegende Enol lässt sich durch Fe^{+++} -Farbreaktion, Brom-Addition und NMR-Spektrum: $\delta = 15,0$ (s) nachweisen. Bei der sauren Spaltung (HCl konz./Dioxan, 30 Min. Rückfluß) von 4 wird neben 5 u.a. 4-t-Butyl-isoxazol-5-carbonsäure 7a erhalten. Die gleichen Produkte entstehen unter diesen Bedingungen auch aus 3, offenbar über 4.



Als zweites Produkt der thermischen Spaltung von 4 sollte 8 bzw. sein Tautomeres, das bisher nur in Form seiner trimeren O-Äther⁷⁾ erhaltene N-Hydroxy-isocyanat 9 (Oxim des CO_2) auftreten:



In der Tat gelingt es, 9 (oder 8) mit geeigneten Reagentien abzufangen. Führt man die thermische Spaltung von 4 in t-Butanol durch, so erhält man neben 5 ein Produkt, das in allen Eigenschaften (Sublimation, Farbreaktion mit Fe^{+++} -Ionen, R_f -Wert, NMR-Spektrum) mit der bekannten Hydroxamsäure 10⁸⁾ übereinstimmt. In Anilin erhält man aus 4 bei 50°C (1h) N-Hydroxy-N'-phenyl-harnstoff 11 (Nachweis durch Dünnschicht-Chromatographie und Farbreaktion mit Fe^{+++} -Ionen), bei 110°C in quantitativer Ausbeute N,N'-Diphenyl-harnstoff 12. Authentisches 11⁹⁾ ergibt bei 110°C in Anilin ebenfalls 12.



Erzeugt man 9 in einem Lösungsmittel, das nicht mit 9 reagiert (z.B. Benzol, 90 Min. Rückfluß), so erhält man farblose, sehr hygroskopische, wasserlösliche Kristalle, die bei ca. 100°C unter Zersetzung schmelzen. Da im IR-Spektrum (in KBr) keine intensive Bande im Bereich kumulierter Doppelbindungen auftritt, kann es sich nicht um das Monomere 9 handeln. Das Produkt lässt sich auch nicht durch Erhitzen in t-Butanol in 10 überführen. Das Massen-Spektrum mit Peaks bei m/e = 118 und 119 (Molmasse von 9 : 59) spricht für die Struktur eines Dimeren von 9. Das "Dimere" hat saure Eigenschaften, reagiert mit Diazomethan und bildet ein schwerlösliches, grünes Cu-Salz. Über Struktur und Reaktionen dieses "Dimeren", sowie über Versuche zur Aufklärung des Mechanismus der Bildung von 3 wird später berichtet.

LITERATUR

- 1) I. Mitteilung: A. Berndt, Angew. Chem. 80, 666 (1968)
- 2) H.J. Backer, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 58, 643 (1939)
- 3) E.S. Lipina, V.V. Perekalin und Y.S. Bobovich, Zh. Obs. Khim. 34, 3640 (1964); C.A. 62, 8989 (1965)
- 4) R. Huisgen und M. Christl, Angew. Chem. 79, 471 (1967)
- 5) N. Kornblum und R.A. Brown, J. Am. Chem. Soc. 86, 2681 (1964)
- 6) G.R. Delpierre und M. Lamchen, Quart. Rev. (Chem. Soc. London) 19, 329 (1965)
- 7) H.A. Staab und W. Benz, Angew. Chem. 73, 656 (1961), R.T. Major und R.J. Hedrick, J. Org. Chemistry 30, 1268 (1965)
- 8) L.A. Carpino, C.A. Giza und B.A. Carpino, J. Am. Chem. Soc. 81, 955 (1959)
- 9) G. Steinbrunn, D.B.P. 1127344 (1962); C.A. 57, 9741 (1962)