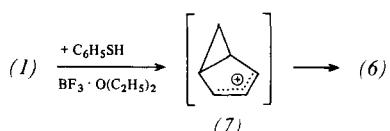


Thiophenol führt zu (2), vorherige Bindungsumordnung im Sinne einer Cyclopropylmethyl-Homoallyl-Radikalumlagerung<sup>[3,4]</sup> [zu (5)] ergibt (6). Die Anlagerung von Thiophenol an die zentrale Bicyclo[1.1.0]butan-Bindung von (2) unter Bildung von (3) folgt bekannten Pfaden<sup>[2]</sup>; sie läuft allerdings erheblich langsamer ab als die Erstaddition (siehe unten).



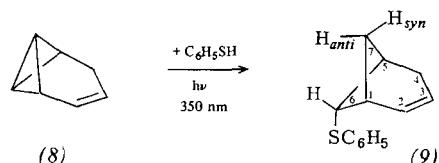
(6) könnte auch über das Kation (7) entstehen<sup>[5]</sup>. Wir haben diesen ionischen Verlauf durch Zusatz von Bortrifluorid-Ether erzwungen und in 82% Ausbeute reines (6),  $K_p = 60-80^\circ C$  (Bad)/0.01 Torr, erhalten. Aufgrund von Markierungsexperimenten scheidet dieser Weg aber bei Abwesenheit von Bortrifluorid-Ether aus.

Die von der Zwischenstufe (4) ausgehenden Konkurrenzschritte fordern aufgrund unterschiedlicher Molekularität die Abhängigkeit des (2):(6)-Verhältnisses von der Thiophenolkonzentration. Dies wurde auch gefunden:

Aus 6.40 mmol (1) und 27.2 mmol Thiophenol in 13 ml Ether bildeten sich in 20 min bei  $20^\circ C$  92% des 96:4-Gemisches aus (2) und (6),  $K_p = 60^\circ C/0.01$  Torr.

Wurden dagegen 6.44 mmol Thiophenol in 50 ml Ether im Laufe von 7 h zu 6.40 mmol (1) in 13 ml Ether getropft, so waren 83% (2) und (6) im Verhältnis 12:88 zu isolieren.

Wie bei anderen Tricyclo[3.1.0.0<sup>2,6</sup>]hexan-Derivaten beobachtet<sup>[6]</sup>, fördert UV-Bestrahlung die Thiophenoladdition auch an (2) beträchtlich. Unter Einwirkung von 350 nm-Licht erhielten wir aus 2.56 mmol (1) und 45.4 mmol Thiophenol in 5 ml Ether nach 18 h 87% (3) in farblosen Kristallen,  $F_p = 54-55^\circ C$ .



Homobenzvalen (8) reagiert bei Raumtemperatur nur langsam mit Thiophenol. Bei Bestrahlung mit 350 nm-Licht dagegen läuft die Addition in 2 h vollständig ab, wobei 6-endo-Phenylthiobicyclo[3.1.1]hept-2-en (9) in 73% Ausbeute ohne Isomere entsteht. Die durch das  $^1H$ -NMR-Spektrum (Tabelle 1) bewiesene Struktur sowie die Reaktionsbedingungen sprechen zusammen mit Literaturergebnissen<sup>[2,6]</sup> für die bei Bicyclo[1.1.0]butanen akzeptierte Radikalkettenreaktion<sup>[2]</sup>.

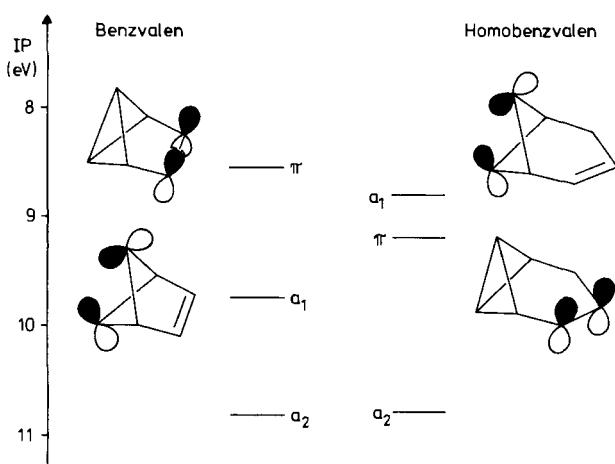


Abb. 1. Ionisationspotentiale und Orbitale von Benzvalen (1) und Homobenzvalen (8) nach [8].

Warum attackiert nun das Phenylthioradikal Benzvalen (1) an der Doppelbindung, Homobenzvalen (8) aber am Bicyclo[1.1.0]butan-System? Da Thioradikale elektrophilen Charakter haben<sup>[7]</sup>, dürfte im Übergangszustand der Addition die Wechselwirkung mit dem HOMO des Substrats entscheidend sein. Wie die photoelektronenspektroskopisch ermittelten und aufgrund von MINDO/3-Rechnungen zugeordneten Ionisationspotentiale zeigen<sup>[8]</sup>, ist das HOMO in (1) in der Doppelbindung, in (8) aber in der Bicyclo[1.1.0]butan-Zentralbindung lokalisiert (Abb. 1).

Eingegangen am 28. Mai 1979 [Z 467a]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

CAS-Registry-Nummern:

(1): 659-85-8 / (2): 73688-28-5 / (3): 73688-29-6 / (6)-exo: 73688-30-9 / (6)-endo: 73688-31-0 / (8): 35618-58-7 / (9): 73688-32-1 /  $C_6H_5SH$ : 108-98-5.

[1] Übersicht: K. Griesbaum, Angew. Chem. 82, 276 (1970); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 9, 273 (1970).

[2] G. Szeinwein, A. Schloßer, F. Philipp, P. Dietz, W. Mickler, Chem. Ber. 111, 1922 (1978).

[3] Übersicht: J. W. Wilts in J. K. Kochi: Free Radicals. Vol. 1. Wiley, New York 1973, S. 333.

[4] Weiteres Beispiel einer Bicyclobutylmethylradikal-Umlagerung: J. Elzinga, H. Hogeweij, J. Org. Chem. 44, 2381 (1979).

[5] L. Kaplan, D. J. Rausch, K. E. Wilzbach, J. Am. Chem. Soc. 94, 8638 (1972), zit. Lit.; J. A. Berson, N. M. Hasty, Jr., ibid. 93, 1549 (1971); T. J. Katz, E. J. Wang, N. Acton, ibid. 93, 3782 (1971).

[6] R. Herbert, M. Christl, Chem. Ber., 112, 2012 (1979).

[7] C. Walling, D. Seymour, K. B. Wolfson, J. Am. Chem. Soc. 70, 2559 (1948).

[8] Benzvalen: P. Bischof, R. Gleiter, E. Müller, Tetrahedron 32, 2769 (1976); P. J. Harman, J. E. Kent, T. H. Gan, J. B. Peel, G. D. Willet, J. Am. Chem. Soc. 99, 943 (1977). Homobenzvalen: P. Bischof, R. Gleiter, R. T. Taylor, A. R. Browne, L. A. Paquette, J. Org. Chem. 43, 2391 (1978).

## Oxidationsreaktionen am Benzvalen: Ozonolyse, cis-Hydroxylierung, Epoxidation und Singulette-Sauerstoff-Addition<sup>[\*\*]</sup>

Von Hartmut Leininger und Manfred Christl<sup>[†]</sup>

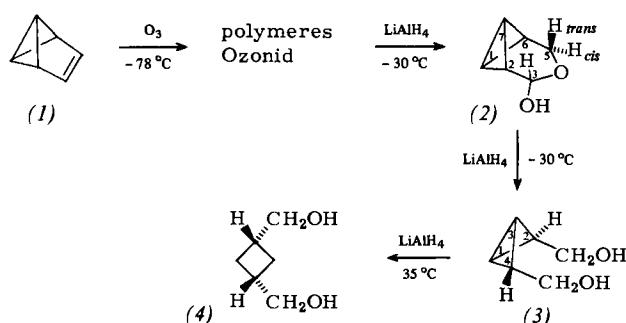
Professor Rolf Huisgen zum 60. Geburtstag gewidmet

Gute Zugänglichkeit und hohe Reaktivität prädestinieren Benzvalen (1) zu einem nützlichen Edukt für viele Bicyclo[1.1.0]butan-Derivate und andere Kleinring-Poly-

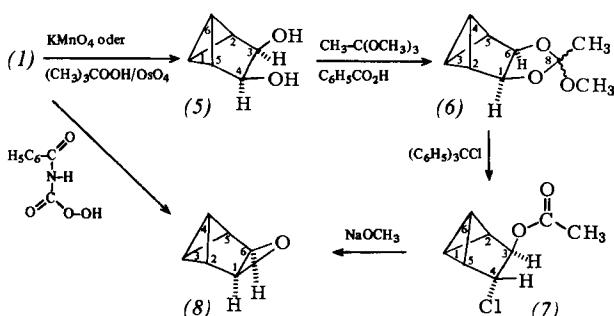
[†] Prof. Dr. M. Christl, Dipl.-Chem. H. Leininger  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Am Hubland, D-8700 Würzburg

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

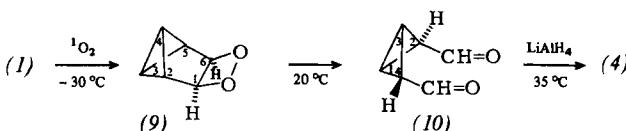
clen<sup>[1,2]</sup>. Wir stellten aus (1) mit klassischen Oxidationsmitteln interessante Synthesebausteine mit Bicyclo[1.1.0]butan-Teilstruktur her.



Bei der ersten Untersuchung der Ozonolyse von (1) erhielten wir durch Reduktion des polymeren Ozonids mit LiAlH<sub>4</sub> überraschend das Cyclobutan-Derivat (4)<sup>[3]</sup>. Wir fanden jetzt, daß in Tetrahydrofuran bei -30 °C in 52% Ausbeute das gewünschte Bicyclo[1.1.0]butan-2,4-*endo,endo*-dimethanol (3) entsteht, wenn sechs Äquivalente LiAlH<sub>4</sub> verwendet werden. Mit nur drei Äquivalenten erhält man ein destillativ trennbares 1:3-Gemisch aus (2) und (3). Umsetzung von (2) bei -30 °C und (3) bei 35 °C mit LiAlH<sub>4</sub> in Ether erbringt (3) bzw. (4), was beweist, daß (4) über die Alkoholate von (2) und (3) entsteht. Die unerwartete Hydrierung einer σ-Bindung bei der Reaktion (3)→(4) wird wohl durch den hohen p-Charakter der Orbitale begünstigt, deren Elektronen die (C-1)–(C-3)-Bindung in (3) bilden, sowie durch die Sauerstofffunktion, die eine Al–H-Spezies komplexiert, so daß die H-Übertragung intramolekular erfolgen kann.



Die *cis*-Hydroxylierung von (1) in Ether zu Tricyclo[3.1.0.0<sup>2,6</sup>]hexan-3,4-diol (5) gelingt unter Standardbedingungen mit Kaliumpermanganat oder mit der besseren Ausbeute von 54% mit *tert*-Butylhydroperoxid/OsO<sub>4</sub> nach Sharpless et al.<sup>[4]</sup>. (5) kann mit einem neueren Verfahren<sup>[5]</sup> über (6) (zwei Isomere im Verhältnis 7:3, 70% Ausbeute) und (7) (56%) in 7-Oxatetracyclo[4.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>]heptan (8) umgewandelt werden. Peressigsäure oder *m*-Chlorperbenzoësäure ergeben mit (1) kein (8), auch dann nicht, wenn durch Basen oder Puffer vermeintlich für ein Afsangen der freigesetzten Säuren gesorgt ist. Dagegen führt das neue Epoxidationsmittel Benzoylperoxy carbaminsäure<sup>[6]</sup>, das Benzamid und Kohlendioxid hinterläßt, in 54% Ausbeute zu (8).



Als Olefin mit energetisch hochliegendem HOMO<sup>[7]</sup> nimmt (1) auch glatt Singuletsauerstoff auf. Beim Belichten der etherischen Lösung, durch die Sauerstoff perlt und die Tetraphenylporphyrin enthält, mit einer Natriumdampflampe bei -30 °C verschwindet (1) in 2 d vollständig. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Lösung zeigt dann neben dem CHO-Signal von (10) bei δ=9.15 ein intensiveres breites Singulett bei δ=5.20, das von 1-H, 6-H im Dioxetan (9) stammen könnte<sup>[8]</sup>. Weitere Signale sind durch Etherbanden verdeckt. In 6 h bei Raumtemperatur verschwindet das Singulett bei gleichzeitigem Anwachsen der Bande bei δ=9.15, was die erwartete Umwandlung<sup>[8]</sup> von (9) in (10) nahelegt. Nach Zusatz von C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> und Abziehen des Ethers konnten im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum neben langsam wachsenden breiten Banden alle ständig an Intensität verlierenden Signale von (10) beobachtet werden (Tabelle 1). Die Kopplung J<sub>1,2</sub> (3.6 Hz) ist ähnlich groß wie in (3) (4.0 Hz) und charakteristisch für die *exo*-Anordnung von 2-H, 4-H<sup>[9]</sup> in diesen Verbindungen. Mit 1.5 Hz ähnelt der Linienabstand im CHO-Dublett von (10) dem Wert von 2.4 Hz in 1,3-*cis*-Cyclobutandicarbaldehyd<sup>[10]</sup>. LiAlH<sub>4</sub> in Ether bei 35 °C reduziert (10) zu (4).

Tabelle 1. Einige physikalische Daten der Verbindungen (2), (3), (5)–(8) und (10) (NMR-Spektren in CDCl<sub>3</sub>, bei (10) in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, δ-Werte).

(2), Kp=40–50 °C (Bad)/0.01 Torr; <sup>1</sup> H-NMR: 2.05 (t, 1-H, 7-H, J <sub>1,2</sub> ≈J <sub>1,6</sub> ≈J <sub>2,7</sub> ≈J <sub>6,7</sub> =2.8 Hz), 2.38–2.67 (m, 2-H, 6-H), 3.39 (dd, 5-H <sub>trans</sub> , J <sub>5,5</sub> =10.7 Hz, J <sub>5,trans,6</sub> =3.0 Hz), 3.75 (d, 5-H <sub>cis</sub> ), 3.94 (d, OH, J <sub>OH,3</sub> =6.0 Hz), 4.92 (dd, 3-H, J <sub>2,3</sub> =2.7 Hz); <sup>13</sup> C-NMR: 4.0 und 4.4 (jeweils d 207 Hz, C-1 und C-7), 37.2 (d 156.6 Hz, C-6), 43.1 (d 158.9 Hz, C-2), 55.8 (t 144.9 Hz, C-5), 85.8 (d 165.5 Hz, C-3)
(3), Kp=78 °C/0.05 Torr; <sup>1</sup> H-NMR: 1.65 (t, 1-H, 3-H, J <sub>1,2</sub> =4.0 Hz), 2.91 (m, 2-H, 4-H), 3.58 (Pseudo-t, CH <sub>2</sub> , Linienabstand ca. 5 Hz), 4.67 (t, OH, J <sub>OH,CH<sub>2</sub></sub> =5.0 Hz); <sup>13</sup> C-NMR: 11.4 (d 197.3 Hz, C-1, C-3), 55.8 (d 147.4 Hz, C-2, C-4), 63.3 (t 142.7 Hz, CH <sub>2</sub> )
(5), Kp=72 °C/0.05 Torr; <sup>1</sup> H-NMR: 1.90 (m, 1 H), 2.1–2.4 (m, 3 H), 3.87 (br. s, 3-H, 4-H), 4.12 (br. s, OH); <sup>13</sup> C-NMR: 0.1 und 2.4 (jeweils d 215.5, 217.7 Hz, C-1, C-6), 37.9 (d 168.4 Hz, C-2, C-5), 70.7 (d 153.7 Hz, C-3, C-4)
(6), Kp=25–35 °C (Bad)/0.01 Torr; <sup>1</sup> H-NMR: (6a) [a] 1.56 (s, CCH <sub>3</sub> ), 1.7–2.5 (m, 2-H, 5-H, 3-H, 4-H), 3.14 (s, OCH <sub>3</sub> ), 4.57 (br. s, 1-H, 6-H); (6b): 1.37 (s, CCH <sub>3</sub> ), 1.7–2.5 (m, 2-H, 5-H, 3-H, 4-H), 3.38 (s, OCH <sub>3</sub> ), 4.45 (br. s, 1-H, 6-H); <sup>13</sup> C-NMR: (6a): 2.8 (d 218.4 Hz, C-4), 6.3 (d 217.3 Hz, C-3), 23.6 (q 128.0 Hz, CCH <sub>3</sub> ), 37.9 (d 169.8 Hz, C-2, C-5), 48.9 (q 142.7 Hz, OCH <sub>3</sub> ), 83.2 (d 160.3 Hz, C-1, C-6), 126.2 (s, C-8); (6b): 4.2 (d 219.1 Hz, C-4), 6.9 (d, 217 Hz, C-3), 23.8 (q 128.0 Hz, CCH <sub>3</sub> ), 37.0 (d 169.9 Hz, C-2, C-5), 50.1 (q 143.4 Hz, OCH <sub>3</sub> ), 81.6 (d 158.1 Hz, C-1, C-6), 126.6 (s, C-8)
(7), Kp=45–50 °C (Bad)/0.01 Torr; <sup>1</sup> H-NMR: 2.06 (s, CH <sub>3</sub> ), 2.38 und 2.46 (je- weils br. s, 1-H, 6-H, 2-H, 5-H), 3.84 (br. s, 4-H), 4.86 (br. s, 3-H); <sup>13</sup> C-NMR: 6.0 und 7.2 (jeweils d 220.6 Hz, C-1, C-6), 20.9 (q 129.4 Hz, CH <sub>3</sub> ), 35.6 (d 172.8 Hz, C-2), 39.7 (d 173.6 Hz, C-5), 65.0 (d 160.3 Hz, C-4), 85.2 (d 161.0 Hz, C-3), 170.4 (s, C=O)
(8), Kp=40–60 °C (Bad)/14 Torr; <sup>1</sup> H-NMR: 2.19 (dt, 4-H, J <sub>3,4</sub> =8.1 Hz, J <sub>2,4</sub> =2.6 Hz), 2.33 (m, 2-H, 5-H), 2.98 (dt, 3-H, J <sub>2,3</sub> =1.1 Hz), 3.26 (s, 1-H, 6-H); <sup>13</sup> C-NMR: -1.1 (d 221.8 Hz, C-4), 26.5 (d 214.7 Hz, C-3), 37.0 (d 170.6 Hz, C-2, C-5), 56.9 (d 189.0 Hz, C-1, C-6)
(10), IR (Ether): 1720 cm <sup>-1</sup> (C=O); <sup>1</sup> H-NMR: 1.48 (t, 1-H, 3-H, J <sub>1,2</sub> =3.6 Hz), 2.81 (m, 2-H, 4-H), 9.15 (br. d, CH=O, Linienabstand 2.4 Hz)

[a] (6a): Überschüßisomer; (6b): Unterschüßisomer.

Die Strukturen von (2), (3), (5)–(8) und (10) sind durch NMR-Spektren (Tabelle 1) gesichert. Zwei Phänomene verdienen besondere Erwähnung: Mit 197.3 Hz fällt die direkte CH-Kopplung von C-1, C-3 in (3) recht klein aus, was sich durch Vergleich mit bekannten Daten<sup>[11]</sup> möglicherweise auf den durch die beiden *endo*-Substituenten vergrößerten Diederwinkel zurückführen läßt. In (8) besteht zwischen den chemischen Verschiebungen von C-3 und C-4 die große Differenz von 27.6 ppm, womit gezeigt ist, daß der Epoxidring einen ähnlichen Anisotropieeffekt ausübt wie der Cyclopropan<sup>[11,12]</sup> und der Aziridinring<sup>[2]</sup>.

(3) und (10) sind die ersten Bicyclo[1.1.0]butane, die außer zwei funktionellen Gruppen in den *endo*-Positionen keine Substituenten enthalten.

Eingegangen am 3. April 1980 [Z 467 b]

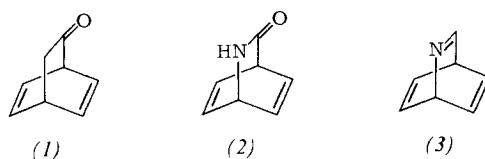
- [1] Übersicht: U. Burger, Chimia 33, 147 (1979); neuere Arbeiten: R. Aumann, H. Wörmann, Chem. Ber. 112, 1233 (1979); R. J. Roth, Synth. Commun. 9, 751 (1979); R. Herbert, M. Christl, Chem. Ber. 112, 2012 (1979).
- [2] M. Christl, H. Leininger, Tetrahedron Lett. 1979, 1553.
- [3] M. Christl, G. Brüntrup, Chem. Ber. 107, 3908 (1974); wir führen jetzt die Ozonolyse auch in Ether durch.
- [4] K. Sharpless, K. Akashi, J. Am. Chem. Soc. 98, 1986 (1976).
- [5] P. Dansette, D. M. Jerina, J. Am. Chem. Soc. 96, 1224 (1974); M. S. Newman, C. H. Chen, ibid. 95, 278 (1973).
- [6] J. Rebek, R. McCready, S. Wolf, A. Mossman, J. Org. Chem. 44, 1485 (1979).
- [7] P. Bischof, R. Gleiter, E. Müller, Tetrahedron 32, 2769 (1976); P. J. Harman, J. E. Kent, T. H. Gan, J. B. Peel, G. D. Willet, J. Am. Chem. Soc. 99, 943 (1977).
- [8] Übersicht: W. Adam, Adv. Heterocycl. Chem. 21, 437 (1977).
- [9] Werte für Bicyclo[1.1.0]butan:  $J_{1,2,\text{cyclo}} = 2.9$  Hz und  $J_{1,2,\text{endo}} = 1.2$  Hz; K. Wüthrich, S. Meiboom, L. C. Snyder, J. Chem. Phys. 52, 230 (1970).
- [10] H. Musso, persönliche Mitteilung; W. Trautmann, Dissertation, Universität Karlsruhe 1976.
- [11] M. Christl, Chem. Ber. 108, 2781 (1975).
- [12] M. Christl, R. Herbert, Org. Magn. Reson. 12, 150 (1979).

## 2-Aza-barrelenon und 3-Methoxy-2-aza-barrelen<sup>\*\*</sup>

Von Rudolf Gompper und Axel Schmidt<sup>†</sup>

Professor Rolf Huisgen zum 60. Geburtstag gewidmet

Barrelen ist den antibicycloaromatischen Verbindungen zuzurechnen<sup>[1]</sup>. Bei den Anionen des Barrelenons (1)<sup>[2a]</sup> und anderer Bicyclo[2.2.2]octenone wirkt sich die Antibicycloaromatizität oder Antihomoaromatizität auf die Polarität der Enolatsysteme und damit gemäß dem Allopolarisierungsprinzip<sup>[2b]</sup> auf den Methylierungsverlauf aus (O- vs. C-Methylierung). Neben (1) und Methylenbarrelen<sup>[2c]</sup> ist 2-Aza-



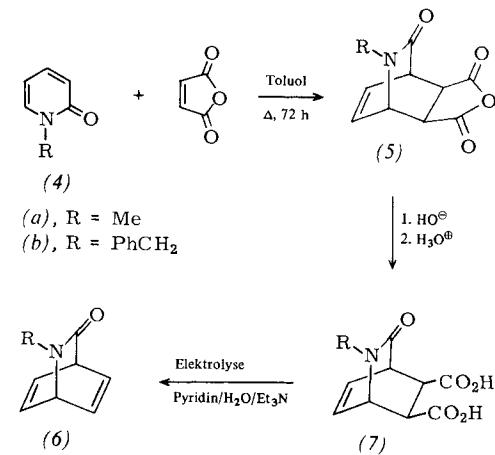
barrelenon (2) ein weiteres interessantes Objekt für das Studium homoallylischer Wechselwirkungen. Darüber hinaus bietet sich (2) als Edukt für die Synthese der bisher unbekannten (vgl. <sup>[3]</sup>) 2-Aza-barrelene an. Nach STO-3G-Rechnungen haben 2-Aza-barrelen (3) und Barrelen ähnliche Stabilitäten<sup>[4]</sup>; 2-Methoxycarbonyl-2-aza-bicyclo[2.2.2]octa-5,7-dien zerfällt schon bei Raumtemperatur<sup>[5]</sup>.

C,N-Substituierte Derivate von (2) sind durch Umsetzung von N-substituierten α-Pyridonen mit Dehydrobenzol<sup>[6a]</sup> oder Acetylendicarbonsäureester<sup>[6b]</sup> hergestellt worden. Zur Synthese von (2) und C-unsubstituierten Derivaten von (2) sind wir von den 2-Aza-3-oxo-bicyclo[2.2.2]octa-7-en-5,6-dicarbonsäuren (7) ausgegangen; (7b) (Ausb. 97%, Fp = 170 °C) (siehe Tabelle 1) wurde analog (7a)<sup>[7]</sup> aus (4b) und Maleinsäureanhydrid über das Anhydrid (5b) (Ausb. 31%, Fp = 161 °C (aus Ethylacetat)) gewonnen. Die elektrolytische Bisdecarboxylierung (vgl. <sup>[2a,c,8]</sup>) von (7) ergibt die 2-Aza-bicyclo[2.2.2]octa-5,7-dien-3-one (6) (siehe Tabelle 1) in Ausbeuten bis zu 45% (wegen der schwer zu reproduzierenden Versuchsbedingungen schwanken die Ausbeuten).

Die IR-Carbonylbanden von (6a) und (6b) (1673 bzw. 1670 cm<sup>-1</sup> (CDCl<sub>3</sub>)) erscheinen bei größeren Wellenzahlen als man sie bei den Tetrahydroderivaten von (6) findet (1658

[†] Prof. Dr. R. Gompper, Dipl.-Chem. A. Schmidt  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Karlstraße 23, D-8000 München 2

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

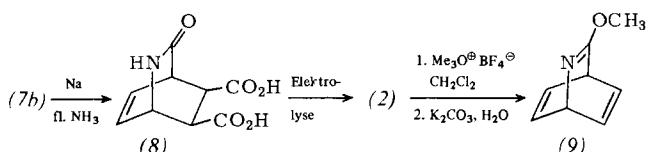


(CCl<sub>4</sub>) bzw. 1645 cm<sup>-1</sup> (CHCl<sub>3</sub>)<sup>[9a]</sup>), was man auf einen verhältnismäßig großen Anteil der polaren Grenzstruktur zurückführen kann (vgl. auch 7-Aza-bicyclo[4.2.2]deca-2,4,9-trien-8-on:  $\nu_{\text{C=O}}$  1667 cm<sup>-1</sup><sup>[9b]</sup>). In Einklang damit ist die Lage des N—CH<sub>3</sub>-Signals im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von (6a) bei  $\delta = 2.83$ ; zum Vergleich: die N—CH<sub>3</sub>-Signale von 1-Methyl-4-(p-methoxyphenyl)-2-aza-bicyclo[2.2.2]octan und 1-Methyl-2-aza-bicyclo[2.2.2]octan-6-ol treten bei  $\delta = 3.02$ <sup>[9c]</sup> bzw. 3.06<sup>[9d]</sup> auf.

Tabelle 1. Einige Daten der Verbindungen (2), (6a), (6b), (7b), (8) und (9).

(2): IR (CHCl <sub>3</sub> ): 3445, 2993, 1685 (C=O), 1623 cm <sup>-1</sup> (C=C); <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ): $\delta = 4.10$ –4.60 (m; 1H, H-4), 4.83–5.32 (m; 1H, H-1), 6.63–7.22 (m; 4H, H-5, 6, 7, 8), 7.47–8.75 (m; 1H, NH); <sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> ): $\delta = 177.19$ (C-3), 137.12 und 136.72 (C-5, 6, 7, 8), 54.31 (C-4), 52.82 (C-1); MS (70 eV, 100 °C): $m/e = 121$ (1%, M <sup>+</sup> ), 78 (100%, M—HNCO), 43 (18%, M—C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )
(6a): farblose Blättchen. Fp = 58 °C (aus Ether/Pentan). Kp = 100 °C/0.1 mbar (Kugelrohr); IR (KBr): 1650, 1582 cm <sup>-1</sup> ; IR (CDCl <sub>3</sub> ): 1673 cm <sup>-1</sup> (C=O); <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ): $\delta = 2.83$ (s; 3H, CH <sub>3</sub> ), 4.36 (mc; 1H, H-4), 4.83 (mc; 1H, H-1), 6.83 (mc; 4H, H-5, 6, 7, 8); <sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> ): $\delta = 172.89$ (C-3), 136.53 und 135.42 (C-5, 6, 7, 8), 59.83 (C-4), 54.22 (C-1), 33.33 (CH <sub>3</sub> )
(6b): farblose, dicke Nadeln. Fp = 56 °C (aus Ether/Pentan). Kp = 150 °C/0.1 mbar (Kugelrohr); IR (KBr): 1675, 1658 cm <sup>-1</sup> ; IR (CDCl <sub>3</sub> ): 1670 cm <sup>-1</sup> (C=C)
(7b): 1730, 1625 cm <sup>-1</sup> ; <sup>1</sup> H-NMR ( <sup>1</sup> D <sub>6</sub> DSMO): $\delta = 3.26$ (mc; 2H, H-5, 6), 3.60 (mc; 1H, H-4), 4.0–4.8 (m; 3H, H-1, CH <sub>2</sub> ), 4.64 (mc; 2H, H-7, 8), 7.33 (mc; 5H, Aromaten-H), 12.26 (mc; 2H, CO <sub>2</sub> H)
(8): <sup>1</sup> H-NMR ( <sup>1</sup> D <sub>6</sub> DSMO): $\delta = 3.26$ (m; 3H, H-4, 5, 6), 4.30 (mc; 1H, H-1), 6.40 (mc; 2H, H-7, 8), 8.13 (mc; 1H, NH), 10.26 (mc; 2H, CO <sub>2</sub> H)
(9): IR (Film): 1656, 1625 cm <sup>-1</sup> ; IR (CHCl <sub>3</sub> ): 1647 (C=N), 1615 cm <sup>-1</sup> (C=C); <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ): $\delta = 3.62$ (s; 3H, OCH <sub>3</sub> ), 4.33–4.73 (m; 1H, H-4), 5.53–5.90 (m; 1H, H-1), 6.43–6.97 (m; 4H, H-5, 6, 7, 8); <sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> ): $\delta = 181.61$ (C-3), 140.57 und 134.88 (C-5, 6, 7, 8), 63.46 (C-4), 55.40 (OCH <sub>3</sub> ), 49.95 (C-1); MS (70 eV): $m/e = 135$ (48%, M <sup>+</sup> ), 134 (81%, M—H), 105 (71%, M—CH <sub>2</sub> O), 104 (67%, M—CH <sub>3</sub> O), 78 (100%, M—CH <sub>2</sub> OCN), 57 (14%, M—C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )

Die Benzylgruppe von (7b) lässt sich mit Natrium in flüssigem Ammoniak abspalten, wobei die Dicarbonsäure (8) entsteht (Ausb. 88%, Fp = 176 °C (aus Wasser) (siehe Tabelle 1). Die Elektrolyse von (8) ergibt in mäßiger Ausbeute – die Re-



aktionslösung wurde im Vakuum eingedampft, der braunrote halbfeste Rückstand mit Ethylacetat mehrfach digeriert, die Lösung im Vakuum eingedampft und der Rückstand mit Chloroform/Ethylacetat (1:1) an Silicagel chromatographiert; die Mittelfraktion ergab nach Abdestillieren des Laufmittels farblose Kristalle in einem gelblichen Öl, das sich mit CCl<sub>4</sub> entfernen ließ – das gewünschte 2-Aza-bicy-