

Versuche zur Synthese eines formalen Nitriloxid-Addukts des Benzols

1,3-Dipolare Cycloadditionen an Bicyclo[2.2.0]hex-5-en-2,3-dicarbonsäureanhydrid, Dewarbenzol und 1,4-Cyclohexadien

Manfred Christl* und Brigitte Mattauch¹⁾

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg,
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Eingegangen am 21. Dezember 1984

Aus Bicyclo[2.2.0]hex-5-en-2,3-dicarbonsäureanhydrid (**7**) wurden durch Reaktion mit Benzonitriloxid, 2,4,6-Trimethylbenzonitriloxid, Diphenylnitrilimin, Diazomethan, Tetrachlor-o-chinon und Tetrachlorthiophen-1,1-dioxid die Δ^2 -Isoxazoline **8a**, **8b**, das Δ^2 -Pyrazolin **8c**, das Δ^1 -Pyrazolin **10d**, das α -Diketon **11** bzw. das Tetrachlor-1,3-cyclohexadien-Derivat **12** erhalten. — Durch Anlagerung von 4-Methyl-4H-1,2,4-triazol-3,5-dion an Benzvalen zum Urazol **13**, dessen Umwandlung in die Azoerbindung **17** und deren Photolyse wurde Dewarbenzol (**16**) dargestellt. Seine Reaktionen mit Benzo- und 2,4,6-Trimethylbenzonitriloxid sowie Diazomethan erbrachten die 1:1-Addukte **6a**, **6b** bzw. **20** und **21** und die 1:2-Addukte **18a**, **18b**, **19b** bzw. **22** und **23**. Das 1:1-Addukt **6b** ging bei 120°C, wahrscheinlich über die als Synthesziel angestrebte Zwischenstufe **1b**, in Benzol und die 1:2-Addukte **18b**, **19b** über, jedoch entstanden **18b**, **19b** in Gegenwart von Fumarsäure-dimethylester nicht mehr, und es bildete sich der Δ^2 -Isoxazolin-4,5-dicarbonsäure-dimethylester **24**. — 1,4-Cyclohexadien nahm Benzo- und 2,4,6-Trimethylbenzonitriloxid zu den 1:1-Addukten **25** und den 1:2-Addukten **26**–**28** auf. Die thermische Zersetzung von **25b** lieferte Mesitylphenylketimin (**31**). Bei der Addition von Brom an **25a** fiel ein 3:1-Gemisch der Dibromide **32** und **33** an. Die Behandlung von **32** mit Diazabicycloundecen ergab vermutlich das formale Benzol-Addukt **1a**, jedoch wurden nur seine Folgeprodukte Benzol und Diphenylfuroxan (**35**) beobachtet. Unter der Einwirkung der stärkeren Base Kalium-*tert*-butoxid ging **32** in die Spiroverbindung **36** über.

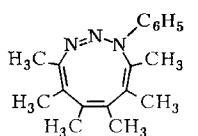
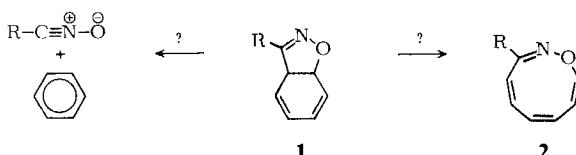
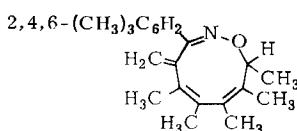
Experiments to Synthesize a Formal Nitrile Oxide-Benzene Adduct

1,3-Dipolar Cycloadditions to Bicyclo[2.2.0]hex-5-ene-2,3-dicarboxylic Anhydride, Dewar Benzene, and 1,4-Cyclohexadiene

The reaction of bicyclo[2.2.0]hex-5-ene-2,3-dicarboxylic anhydride (**7**) with benzonitrile oxide, 2,4,6-trimethylbenzonitrile oxide, diphenylnitrile imine, diazomethane, tetrachloro-*o*-quinone, and tetrachlorthiophene 1,1-dioxide furnished the Δ^2 -isoxazolines **8a**, **8b**, the Δ^2 -pyrazoline **8c**, the Δ^1 -pyrazoline **10d**, the α -diketone **11**, and the tetrachloro-1,3-cyclohexadiene derivative **12**, respectively. — Dewar benzene (**16**) was prepared *via* the urazole **13**, obtained from benzvalene by the addition of 4-methyl-4H-1,2,4-triazole-3,5-dione, and the azo compound **17**, from which nitrogen was eliminated by photolysis. The 1:1 adducts **6a**, **6b**, **20**, and **21** as well as the 1:2 adducts **18a**, **18b**, **19b**, **22**, and **23**, respectively, were formed on treatment of **16** with benzonitrile oxide, 2,4,6-trimethylbenzonitrile oxide, and diazomethane. At 120°C the 1:1 adduct **6b** decomposed to give benzene and the 1:2 adducts **18b**, **19b**, probably via the intermediate **1b**, which was the target molecule of this investi-

gation. If the thermolysis was carried out in the presence of dimethyl fumarate, **18b**, **19b** were no longer observed and the dimethyl Δ^2 -isoxazoline-3,4-dicarboxylate **24** was obtained instead. — 1,4-Cyclohexadiene reacted with benzonitrile oxide and 2,4,6-trimethylbenzonitrile oxide to provide the 1:1 adducts **25** and the 1:2 adducts **26**–**28**. The thermal decomposition of **25b** resulted in the formation of mesitylphenylketimine (**31**). A 3:1 mixture of the dibromides **32** and **33** was obtained on addition of bromine to **25a**. Elimination of hydrogen bromide from **32** was effected by diazabicycloundecene with benzene and diphenylfuroxan (**35**) being the products and the formal benzene adduct **1a** the most likely intermediate. Compound **32** was transformed into the spirocyclic **36** by using the stronger base potassium *tert*-butoxide.

Ziel dieser Arbeit war die Synthese eines formalen Benzol-Nitriloxid-Addukts **1**, dessen Verhalten bei der Thermolyse interessierte. Würde **1** wegen des Gewinns an aromatischer Stabilisierungsenergie leicht der Cycloreversion zu Benzol und 1,3-Dipol anheimfallen oder könnte die Ringerweiterung zum Azoxonin **2** konkurrieren?

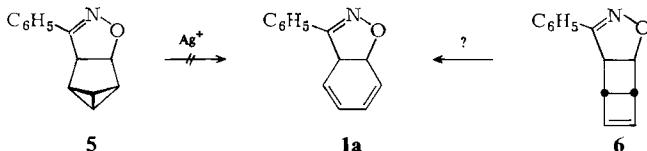
**3****4**

Immerhin bilden sich beim Erhitzen der Hexamethyldewarbenzoladdukte des Phenylazids und des 2,4,6-Trimethylbenzonitriloxids die neungliedrigen Monocyclen **3**²⁾ bzw. **4**³⁾.

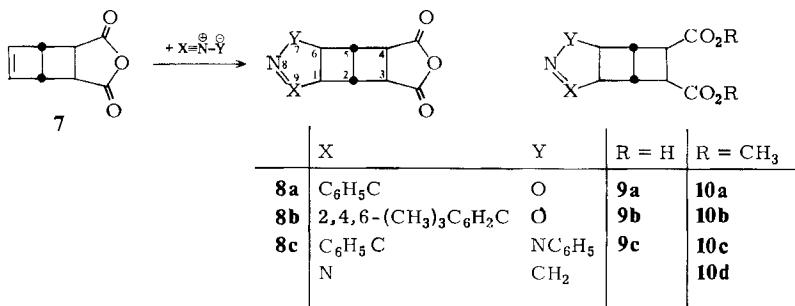
A. Cycloadditionen an Bicyclo[2.2.0]hex-5-en-2,3-dicarbonsäureanhydrid

Benzol wird nur von den aggressivsten 1,3-Dipolen wie Ozon und Tetracyanocarbonylylid⁴⁾, nicht aber von Nitriloxiden aufgenommen. Wir planten daher, **1** aus einem Valenzisomeren durch Umlagerung zu bereiten. Der leicht erfolgende Übergang zahlreicher Bicyclo[1.1.0]butane in 1,3-Butadiene⁵⁾ unter der Einwirkung von Silberionen ließ sich aber nicht auf das Benzonitriloxid-Addukt **5** des Benzvalens⁶⁾ anwenden. Wahrscheinlich ist das Stickstoffatom ein so guter Komplexligand für Ag⁺, daß das gespannte σ -System bei niedriger Temperatur nicht konkurrierten konnte und unbehelligt blieb, während Erhitzen zu uneinheitlichem Zerfall führte.

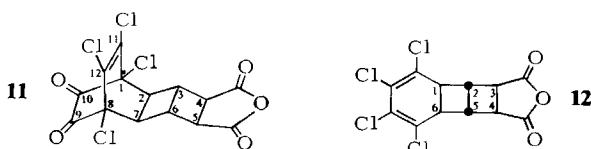
Als weiteres Valenzisomeres von **1a** kam das Dewarbenzol-Addukt **6** in Frage, von dem zu erwarten war, daß es bei 120°C die Cyclobuten-1,3-Butadien-Umlagerung zu **1a** eingehet. Diese Annahme gründet sich auf die Bedingungen der Isomerisierung von Bicyclo[2.2.0]hex-2-en zu 1,3-Cyclohexadien⁷⁾.



Dewarbenzol wird nach *van Tamelen et al.*⁸⁾ durch oxidative Bisdecarboxylierung von Bicyclo[2.2.0]hex-5-en-2,3-dicarbonsäureanhydrid (7) mit Bleitetraacetat oder von Bicyclo[2.2.0]hex-5-en-2,3-dicarbonsäure auf elektrochemischem Wege dargestellt. Beide Verfahren leiden unter bescheidenen Ausbeuten, weshalb wir versuchten, die Stufe des Dewarbenzols zu umgehen, d. h. die Cycloaddition bereits mit 7 und die oxidative Bisdecarboxylierung erst auf der Stufe eines Addukts auszuführen.



Wie erwartet reagierten die 1,3-Dipole Benzonitriloxid, 2,4,6-Trimethylbenzonitriloxid und Diphenylnitrilimin glatt mit 7 und lieferten in brauchbaren Ausbeuten die Anhydride **8a–c**. Das lagerfähige 2,4,6-Trimethylbenzonitriloxid⁹⁾ wurde als solches zur Reaktion gebracht, während wir Benzonitriloxid¹⁰⁾ und Diphenylnitrilimin¹¹⁾ jeweils in Gegenwart von 7 mit Triethylamin langsam aus Benzhydroximoylchlorid bzw. Benzphenylhydrazidchlorid freisetzen. Die Hydrolyse von **8a–c** führte zu den Dicarbonsäuren **9a–c**, und diese ließen sich wie üblich in die Dimethylester **10a–c** umwandeln. Diazomethan in feuchtem Ether ergab mit 7 unmittelbar den Dimethylester **10d**. Offenbar setzte Wasser schon bei 20°C die Säuregruppen aus der Anhydridfunktion frei, und erstere gingen mit



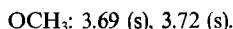
Diazomethan in Methylestergruppen über. Ob diese Reaktionsfolge vor oder nach der Cycloaddition an die CC-Doppelbindung abläuft, haben wir nicht untersucht.

Mit den reaktiven Dienen Tetrachlor-o-chinon¹²⁾ und Tetrachlorthiophen-1,1-dioxid¹³⁾ bildeten sich aus **7** die Diels-Alder-Produkte **11** bzw. **12**.

Die Konfiguration der Verbindungen **8–12**, d. h. die *exo*-Form des Ringgerüsts und die *endo*-Positionen der Carbonsäure-, -anhydrid- und -ester-Funktionen leiten wir aus dem Hochfeld-¹H-NMR-Spektrum von **10d** ab, in dem durch Entkopplungsexperimente alle Parameter sicher zugeordnet werden konnten. Tab. 1 kennzeichnet $J_{1,2}$, $J_{2,3}$, $J_{4,5}$ und $J_{5,6}$ mit 2.5, 2.5, 3.0 bzw. 1.0 Hz als *trans*-Kopplungen an ebenen Vierringen, $J_{1,6}$, $J_{2,5}$ und $J_{3,4}$ mit 5.0, 5.0 bzw. 9.0 Hz aber als *cis*-Kopplungen. Die vergleichsweise kleinen Werte von $J_{1,6}$ und $J_{2,5}$ beruhen auf der elektronegativen Azofunktion an C-6 bzw. auf der Anellierung zweier Vierringe. Der letztere Effekt findet in Tricyclo[2.2.0.0^{2,6}]hexanen¹⁴⁾ eine Steigerung, wo die entsprechende Kopplungskonstante der synperiplanaren Protonen nur noch 1.0 Hz mißt.

Tab. 1. ¹H-NMR-Chemische Verschiebungen (δ -Werte, Diagonalelemente) und Kopplungskonstanten (Absolutwerte in Hz, Nichtdiagonalelemente) von 7,8-Diaza-*exo*-tricyclo-[4.3.0.0^{2,5}]non-7-en-*endo*-3, *endo*-4-dicarbonsäure-dimethylester (**10d**) in CDCl₃. Leere Felder bedeuten $J < 0.8$ Hz

	1-H	2-H	3-H	4-H	5-H	6-H	9-H _{endo}	9-H _{exo}
1-H	2.66	2.5						
2-H		2.57	2.5					
3-H			3.54					
4-H				3.80				
5-H					3.18			
6-H						1.0		
9-H _{endo}							2.4	1.5
9-H _{exo}							4.60	18.4
								4.70

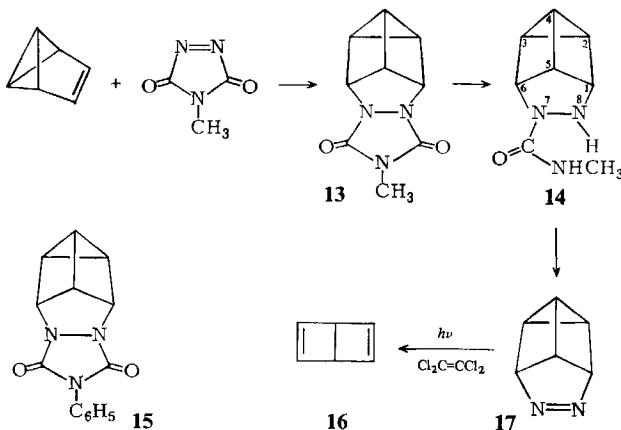


Das angestrebte Ziel, aus dem Anhydrid **8a** oder der Dicarbonsäure **9a** durch oxidative Bisdecarboxylierung das Dewarbenzol-Addukt **6** darzustellen, wurde nicht erreicht. Unter verschiedenen Bedingungen traten mit Bleitetraacetat in Pyridin¹⁵⁾ nicht näher untersuchte Ausweichprozesse ein.

B. Cycloadditionen von Nitriloxiden und Diazomethan an Dewarbenzol

Dieser Mißerfolg zwang uns, Dewarbenzol selbst herzustellen und zur Cycloaddition zu bringen. Die wenig ergiebigen Verfahren von *van Tamelen* et al.⁸⁾ meidend, hofften wir darauf, daß sich die beschriebene Bildung von Dewarbenzol bei der Photolyse der Azoverbindung **17**¹⁶⁾ – “the yield of Dewar benzene is substantial”^{16a)} – zu einer brauchbaren Synthese ausbauen ließe. **17** war erstmals von *Trost* et al.¹⁷⁾ dargestellt worden, ist aber ökonomischer nach *Katz* und *Acton*^{16b)} ausgehend von Cyclopentadien in drei Stufen erhältlich. Letzterer Weg nutzt die Addition von 4-Phenyl-4H-1,2,4-triazol-3,5-dion an Benzvalen zu **15**, gefolgt von der üblichen Umwandlung von Urazolen in Azoverbindungen. Versuchsbeschreibungen sind jedoch nicht veröffentlicht.

Wegen der leichter eintretenden Alkoholyse von Methyl- im Vergleich zu Phenylurazolen, lagerten wir 4-Methyl-4*H*-1,2,4-triazol-3,5-dion an Benzvalen, wobei **13** praktisch quantitativ entstand und durch Chromatographie mit 55% Ausbeute in reiner Form isoliert wurde. Durch partielle Hydrolyse von **13** gelangten wir zu 63% **14**; die vollständige Hydrolyse und die anschließende Oxidation erbrachte bezogen auf **13** mit 64% Ausbeute **17**. *Katz* und *Acton*^{16b)} hatten die zu **13** analoge Verbindung **15** mit 50–60% und daraus **17** mit 65% Ausbeute erhalten.

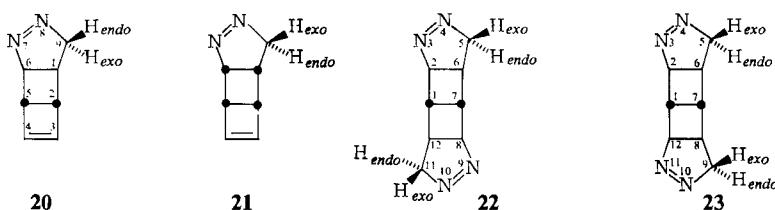
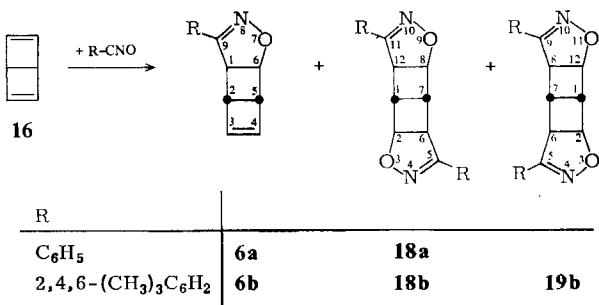


Nun kam es auf das Ergebnis der Photolyse von **17** an, bei der abhängig von den Bedingungen in verschiedenen Verhältnissen 1,8-Diazacyclooctatetraen, Benzol, Benzvalen, Prismen und Dewarbenzol (**16**) gefunden worden waren¹⁶⁾. Wir versuchten, ein Lösungsmittel auszuwählen, in dem aufgrund publizierter Erkenntnisse^{16c)} die Bildung von möglichst viel **16** zu erwarten war, das aber die bei der Photolyse entstehenden Polymeren möglichst gut löst und es gestattet, einigermaßen konzentrierte **16**-Lösungen zu gewinnen. Tetrachlorethen erfüllte diesen Kompromiß am besten, wobei die Ausbeute an **16** maximal bei 11% lag und durch Umkondensieren bis zu 6proz. Lösungen anfielen. Wenn die Gesamtausbeute für die Umwandlung von Benzvalen in Dewarbenzol (**16**) auch höchstens 3.8% betrug, so konnten wir Mengen von ca. 300 mg mit einem vertretbaren Aufwand in drei Stufen aus 8 g Benzvalen herstellen.

Bisher sind nur wenige Reaktionen des unsubstituierten Dewarbenzols (**16**) beschrieben, darunter eine 1,3-dipolare Cycloaddition, nämlich die des Diphenylnitrilimins^{8c)}. Man hatte ein Bisaddukt erhalten, aber weder die Stereochemie noch die Orientierung der Zweitaddition aufgeklärt.

Wir kamen bei der Reaktion von Benzonitriloxid mit **16** zu einem Gemisch aus dem 1:1-Addukt **6a** und dem 1:2-Addukt **18a** mit Ausbeuten von 38 bzw. 21%. Analog lieferte 2,4,6-Trimethylbenzonitriloxid **6b** und **18b**, jedoch enthielt das Spektrum des Rohprodukts konkrete Hinweise auf das parallele Bisaddukt **19b** mit dem Verhältnis **18b**:**19b** = 7:3. Ein Gemisch dieser Komponenten im Verhältnis 2:1 bildete sich bei der Thermolyse von **6b** (siehe Abschnitt C). Durch

Chromatographie, Destillation und Kristallisation wurden die Verbindungen **6** und **18** in reiner Form isoliert. Aus der Umsetzung von Diazomethan mit **16** gingen die vier Produkte **20–23** hervor. Von den Bisaddukten **22** und **23** fiel ein reines 55:45-Gemisch mit 32% Ausbeute an, während das zersetzbliche 10:1-Gemisch der 1:1-Addukte **20** und **21** (30% Ausbeute) noch **22** und **23** enthielt.



Die Strukturen der Verbindungen **6** und **18–23** und ihre Konfiguration folgen aus den NMR-Spektren. So wird die *exo*-Anellierung der Ringe in **6** und **20** durch die Werte der Kopplungskonstanten $J_{1,2}$ und $J_{5,6}$ von ca. 1 Hz angezeigt, die nur mit einer *trans*-Anordnung der betreffenden Protonen am ebenen Vierring vereinbar sind.

Der Tab. 2 entnimmt man anhand der Parameter von **6b** – sehr ähnliche Werte weisen **6a** und **20** auf –, daß in *exo*-anellierten Bicyclo[2.2.0]hexen-Derivaten die kleinen Kopplungskonstanten vorherrschen. Selbst die *cis*-Kopplung $J_{2,5}$ mißt nur 2.3 Hz, und lediglich $J_{1,6} = 5.7$ Hz fällt aus dem Rahmen, ist aber auch kleiner als die entsprechende *cis*-Kopplung in gewöhnlichen Δ^2 -Isoxazolinen¹⁸⁾. Da Entkopplungsexperimente nicht ausgeführt wurden, nahmen wir zur Zuordnung der 5-H- und 4-H-Signale an, daß sie wegen der größeren Nähe dieser Protonen zum elektronegativen Sauerstoffatom verglichen mit 2-H bzw. 3-H bei tieferem Feld erscheinen als die 2-H- bzw. 3-H-Resonanzen. Diese Regel setzten wir auch bei der Zuweisung der 1-H- und 6-H-Absorptionen voraus¹⁸⁾.

Wie Tab. 3 zeigt, verfügt das Addukt **21**, dessen 3- und 4-H-Signale eine Feinstruktur gleich der der entsprechenden Resonanzen von **20** aufweisen, über große $J_{1,2}$ - und $J_{5,6}$ -Werte (7.0 und 8.0 Hz), was nur mit der *cis*-Anordnung dieser Protonen am ebenen Vierring und so mit der *endo*-Anellierung der Ringe in **21** im Einklang steht. Die Zuordnung innerhalb der von 2-, 5-H und 3-, 4-H herrührenden Signalpaare wurde in Analogie zu den Verbindungen **6** so getroffen, daß jeweils das Tieffeld-Signal vom Proton herrührt, das N-7 näher ist.

Die Orientierung des zweiten Heterocyclus bei den 1:2-Addukten läßt sich aus der Zahl der Signale in den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren ablesen. Weil das Bicyclo[2.2.0]hexan-Sy-

stem nur drei intensitätsgleiche Signale verursacht, müssen **18** und **22** c_2 -Symmetrie besitzen. Dagegen folgt die c_3 -Symmetrie von **23** aus vier Absorptionen im Intensitätsverhältnis 2:2:1:1. Zwar weisen die zu **18**, **22** und **23** gehörigen *endo,endo*-Diastereomeren die gleiche Symmetrie auf wie die ersteren, jedoch sprechen die kleinen Kopplungskonstanten $J_{1,2}$ und $J_{6,7}$ gegen diese Alternativen.

Tab. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Chemische Verschiebungen (δ -Werte, Diagonalelemente) und Kopplungskonstanten (Absolutwerte in Hz, Nichtdiagonalelemente) von 9-(2,4,6-Trimethylphenyl)-7-oxa-8-aza-*exo*-tricyclo[4.3.0.0^{2,5}]nona-3,8-dien (**6b**) in CDCl_3 . Leere Felder bedeuten $J < 0.3 \text{ Hz}$

	1-H	2-H	3-H	4-H	5-H	6-H
1-H	4.10	0.9				5.7
2-H		3.52	2.2	0.5	2.3	0.5
3-H			6.22	2.4	0.6	
4-H				6.29	2.4	
5-H					3.77	0.6
6-H						5.09

R = 2,4,6-(CH₃)₃C₆H₂; 2.38 (p-CH₃), 2.39 (o-CH₃), 6.91 (m-H) (jeweils br. s).

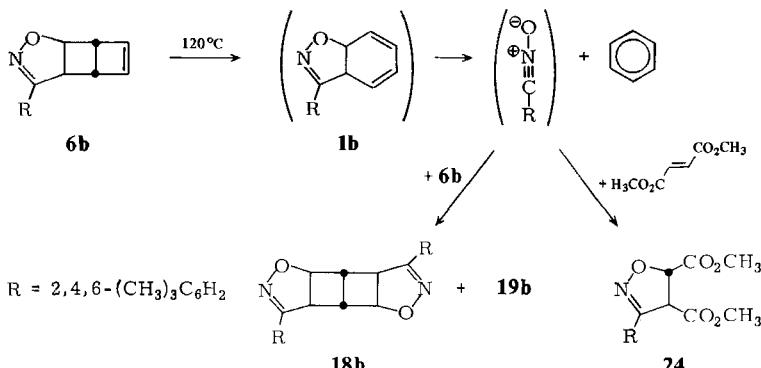
Tab. 3. $^1\text{H-NMR}$ -Chemische Verschiebungen (δ -Werte, Diagonalelemente) und Kopplungskonstanten (Absolutwerte in Hz, Nichtdiagonalelemente) von 7,8-Diaza-*endo*-tricyclo[4.3.0.0^{2,5}]nona-3,7-dien (**21**) in C₆D₆. Leere Felder bedeuten $J < 0.5 \text{ Hz}$

	1-H	2-H	3-H	4-H	5-H	6-H	9-H _{endo}	9-H _{exo}
1-H	1.87	7.0				7.9	3.8	8.8
2-H		2.63	2.3	0.6	2.5			
3-H			5.63	2.3	0.6			
4-H				5.82	2.3			
5-H					3.26	8.0		
6-H						5.00	3.2	1.7
9-H _{endo}							3.80	18.0
9-H _{exo}								3.73

Alle Versuche belegen den starken Vorzug der 1,3-dipolaren Cycloadditionen an Dewarbenzol (**16**) von der *exo*-Seite her. Möglicherweise ist das bei **20** und **21** ermittelte Verhältnis *exo:endo* \approx 10:1 repräsentativ. Bei den Nitriloxid-Additionen könnten derartig kleine Anteile an *endo*-Isomeren der Untersuchung entgangen sein. Da nur *exo,exo*-1:2-Produkte gefunden wurden, ist der *endo*-Angriff bei der Zweitaddition eher noch stärker benachteiligt. Dies muß man wegen der engeren räumlichen Verhältnisse aufgrund der *endo*-ständigen 1-, 6-H-Atome am *exo*-anellierten Bicyclo[2.2.0]hexen-System in **6** und **20** auch erwarten. Bei den Nitriloxid-Reaktionen isolierten wir nur die antiparallelen 1:2-Addukte **18**, erkannten aber eine erhebliche Menge des parallelen Addukts **19** im Rohprodukt. Im Falle der Diazomethan-Anlagerung traten die Produkte beider Angriffsrichtungen nahezu gleichberechtigt auf. Offensichtlich übt der erste Heterocyclus nur einen geringfügigen dirigierenden Einfluß auf die Orientierung der Zweitaddition aus.

C. Die Thermolyse des Dewarbenzol-Addukts **6b**

Durch die Thermolyse von **6b** hofften wir, zum formalen Benzol-Addukt **1b** zu kommen. Aufgrund der Zerfallstemperatur von Bicyclo[2.2.0]hex-2-en¹⁷ erhitzten wir auf 120°C. Laut NMR-Analyse ging dabei **6b** innerhalb von acht Stunden vollständig in Benzol und die 1:2-Addukte **18b** und **19b** über, letztere im Verhältnis 2:1. Wahrscheinlich war **1b** entstanden, aber sofort in Benzol und Nitriloxid zerfallen, das sich an die CC-Doppelbindung von noch vorhandenem **6b** lagerte.



Um das vermutete freie Auftreten von 2,4,6-Trimethylbenzonitriloxid nachzuweisen, thermolysierten wir **6b** in Gegenwart von Fumarsäure-dimethylester, den eine hohe Reaktivität gegenüber Benzonitriloxid auszeichnet^{19,20} und der daher **6b** in der Konkurrenz um das Nitriloxid den Rang ablaufen sollte. Tatsächlich bildete sich jetzt neben Benzol nur der Isoxazolinidcarbonester **24**, der durch Vergleich mit einem unabhängig dargestellten Präparat identifiziert wurde.

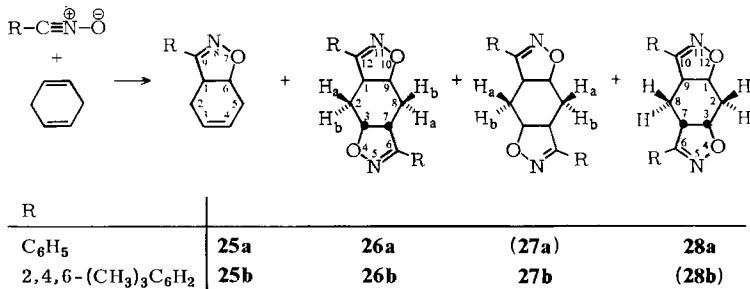
Offenbar kann durch die thermische Cyclobuten-1,3-Butadien-Isomerisierung aus **6b** bei 120°C das formale Benzol-Addukt **1b** generiert werden, jedoch erleidet es, ohne beobachtet worden zu sein, sehr rasch die 1,3-dipolare Cycloreversion, besonders gefördert durch die aromatische Stabilisierungsenergie des Spaltprodukts Benzol.

D. Der Weg über das 1,4-Cyclohexadien-Addukt **25a**

Wegen des raschen Zerfalls von **1b** bei 120°C bemühten wir uns um einen Zugang zu **1** bei niedriger Temperatur. Eine Route, auf der man recht allgemein von einem Cyclohexen zu einem 1,3-Cyclohexadien-Derivat gelangt, besteht in der Addition von Brom gefolgt von der zweifachen Bromwasserstoff-Eliminierung. Ausgangsmaterial für **1** wäre somit ein 1:1-Addukt **25** eines Nitriloxids an 1,4-Cyclohexadien. Verbindungen vom Typ **25** finden sich bisher nicht in der Literatur¹⁹.

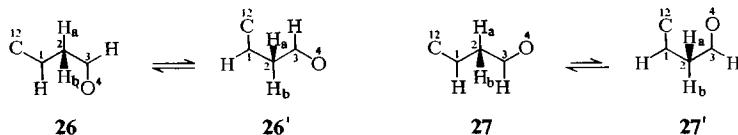
Es stellte sich heraus, daß 1,4-Cyclohexadien gegenüber Benzonitriloxid und Trimethylbenzonitriloxid nicht sehr reaktionsfreudig ist. Mit guter Ausbeute erhielten wir das 1:1-Addukt **25a** nur bei Anwendung eines großen Überschusses an 1,4-Cyclohexadien in hoher Konzentration. Wurden dagegen Dipolarophil und

1,3-Dipol im Verhältnis 2:1 zur Reaktion gebracht, so ergaben sich 1:2-Addukte als Hauptprodukte und nur bescheidene Ausbeuten an **25a** und **25b**.



Unter der Voraussetzung, daß die 1,3-dipolare Cycloaddition vollständig *cis*-stereoselektiv verläuft, sind zwei parallele und zwei antiparallele Bisaddukte möglich, die durch ihre NMR-Parameter identifizierbar sein sollten. Im Benzonitriloxid-Fall fanden wir das antiparallele **26a** und das parallele **28a** im Verhältnis 1.4:1. Die Cyclohexan-Einheit von **26a** ist durch drei ¹³C-NMR-Signale gleicher Intensität, jene von **28a** aber durch vier mit dem Intensitätsverhältnis 2:2:1:1 charakterisiert. Daß die *exo*-Verbindung **28a** und nicht ihr *endo*-Isomeres mit beiden Heterocyclen auf einer Seite des Sechsringes vorlag, folgt aus dem ¹H-NMR-Spektrum, das die geminalen Kopplungen in den CH₂-Gruppen nicht unmittelbar preisgibt, weil es sich bei den Signalen um AA'-Teile von AA'MM'-Spektren mit weiter zum Dublett aufgespaltenen MM'-Teilen handelt. Dagegen sind für das Diasteromere von **28a** zwei ABX₂-Spektren mit weiter zum Dublett aufgespaltenen X₂-Teilen zu erwarten, welche die geminalen Kopplungen der CH₂-Gruppen (*J*_{A,B}) direkt meßbar enthalten.

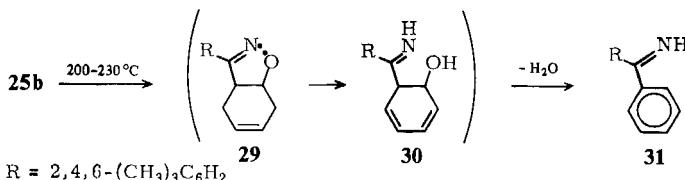
Die Entscheidung, ob **26a** oder **27a** angefallen war, konnte nur durch Vergleich mit den ¹H-NMR-Kopplungskonstanten von **26b** und **27b** getroffen werden, zu deren 6.5:1-Gemisch wir im Trimethylbenzonitriloxid-Fall gelangten. Aufgrund der Molekülmodelle dürfte in diesen Verbindungen der Sechsring eine Bootkonformation annehmen, wobei eine Verdrillung in Richtung Twistform an folgenden Argumenten nichts ändert. Die Inversion der Bootform **26** des *exo*-Isomeren, die sehr rasch verlaufen dürfte, führt zur energiegleichen Bootform **26'**. Die Interplanarwinkel der Protonenpaare 1-H/2-H_a und 2-H_a/3-H betragen also etwa 180 bzw. 60° in **26** und 60 bzw. 180° in **26'**, womit die gefundenen Kopplungskonstanten im Rahmen der Karplus-Conroy-Beziehung gut übereinstimmen: **26a**: *J*_{1,2a} = 7.5, *J*_{2b,3} = 7.2 Hz; **26b**: *J*_{1,2a} = 7.0, *J*_{2b,3} = 7.4 Hz. Für die Protonenpaare 1-H/2-H_b und 2-H_a/3-H belaufen sich aber die Interplanarwinkel in **26** und **26'** auf 60° und erklären so die kleineren Kopplungskonstanten: **26a**: *J*_{1,2b} = 5.7, *J*_{2a,3} = 4.4 Hz; **26b**: *J*_{1,2b} = 6.9, *J*_{2a,3} = 4.3 Hz. Wie bei Δ^2 -Isoxazolinen üblich¹⁸⁾, gewährleistet die Differenz der chemischen Verschiebungen der beiden Protonen am Heterocyclus die zweifelsfreie Zuordnung.



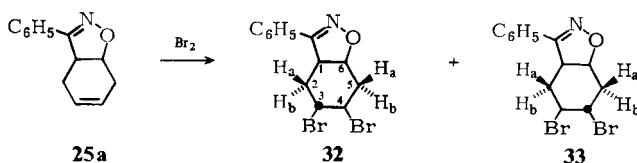
Das zweite Bisaddukt im Trimethylbenzonitriloxid-Fall mußte aufgrund der Zahl seiner ¹³C-NMR-Signale ebenfalls von antiparalleler Natur sein, und die Werte der vicinalen Kopp-

lungskonstanten von 2-H_a (13.6 und 11.1 Hz) und 2-H_b (5.6 und 6.0 Hz) sprachen für das *endo*-Isomere **27b**. Die Formeln **27** und **27'** repräsentieren die beiden, durch Inversion ineinander übergehenden Bootkonformationen, von denen aber **27'** wegen der 1,3-diaxialen Positionen von C-12 und O-4 energetisch stark benachteiligt und daher kaum populiert sein dürfte. In **27** weist ein Proton der CH_2 -Gruppe (H_a) zwei antiperiplanare Kopplungspartner, das andere (H_b) aber zwei synclinale auf, was mit dem großen Unterschied zwischen den zwei Typen von Kopplungskonstanten im Einklang steht.

Bemerkenswert ist, daß wir aus 1,4-Cyclohexadien und Benzonitriloxid neben **26a** relativ viel des parallelen Bisaddukts **28a** erhielten, während das analoge **28b** beim Einsatz von Trimethylbenzonitriloxid nicht auftauchte. Möglicherweise äußert sich hier der größere Raumanspruch der Mesitylgruppen, der trotz ihres großen Abstandes den Übergangszustand auf dem Weg zu **28b** energiereicher macht. Allerdings untersuchten wir nur die anfallenden Kristalle, so daß sich die vielleicht in den Rohprodukten vorhandenen **27a** bzw. **28b** und auch die Stereoisomeren zu **28a** und **28b** der Identifizierung entzogen haben könnten.



Beim Erhitzen von **25b** auf $200-230^\circ\text{C}$ bildete sich das bekannte²¹⁾ Imin **31**. Wahrscheinlich beginnt dieser Zerfall mit dem Bruch der schwächsten Bindung zum Diradikal **29**, das durch zweifache H-Atom-Übertragung in **30** übergehen könnte, und daraus resultierte durch Eliminierung von Wasser **31**.

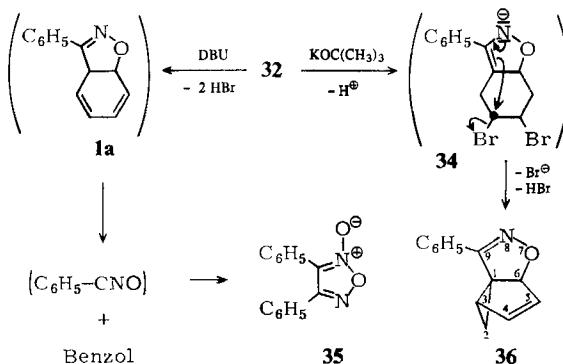


Die Addition von Brom an **25a** führte mit hoher Ausbeute zu zwei Diastereomeren im Verhältnis 3:1. Entkopplungsexperimente im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Überschüßisomeren gewährleisteten die eindeutige Zuordnung aller Signale. Trotz einiger Signalüberlagerungen im Spektrum des Gemisches gelang auch eine konsistente Interpretation der Signale des Unterschüßisomeren. Der wichtigste Unterschied in den Parametern der beiden Produkte besteht in der Größenordnung der Kopplungskonstanten von 3- und 4-H. Während beim Überschüßisomeren $J_{2a,3}$, $J_{2b,3}$, $J_{3,4}$, $J_{4,5a}$ und $J_{4,5b}$ zwischen 2.5 und 5.0 Hz messen, belaufen sich $J_{3,4}$ und jeweils einer der beiden $J_{2,3}$ - und $J_{4,5}$ -Werte des Unterschüßisomeren auf 9.5 bzw. 11.0 und 11.5 Hz. Unter der Voraussetzung, daß die übliche *trans*-Addition der beiden Bromatome stattgefunden hat, sind diese Daten am besten mit der Formel **32** für das Überschüßisomere und **33** für das Unterschüßisomere vereinbar. Dabei müßte der Cyclohexanring jeweils die Sesselkonformation annehmen mit

dem Isoxazolin-Sauerstoffatom, das im Vergleich mit dem Phenyl-tragenden C-Atom erheblich weniger Raum beansprucht, in einer axialen Position, womit die Bromatome in **32** axiale, in **33** aber äquatoriale Stellungen zu beziehen hätten. Daraus ergäben sich Interplanarwinkel, die perfekt zu den ermittelten Kopplungskonstanten paßten.

Diese Konformation des bicyclischen Gerüsts hat einen von 0° abweichenden Interplanarwinkel von 1-H und 6-H zur Folge. Übereinstimmend damit fallen $J_{1,6}$ mit 6.9 (**32**) und 6.8 Hz (**33**) kleiner aus als bei vielen anderen Δ^2 -Isoxazolinen¹⁸⁾ (vgl. auch **25–28** mit 9.7–11.4 Hz für die entsprechenden Kopplungen). Darüber hinaus liegen alle ^{13}C -NMR-Absorptionen von **32** bei zum Teil erheblich höherem Feld als die von **33**, was auf stärkere Gruppenhäufung hindeutet, wohl hervorgerufen durch die axial angeordneten Bromatome.

Zur Umwandlung von **32** in **1a** bedurfte es der Eliminierung von zwei Molekülen Bromwasserstoff, was wir mit der bewährten Base Diazabicycloundecen (DBU) versuchten. Tatsächlich schieden Lösungen der Reaktionspartner in C_6D_6 oder Tetrahydrofuran bei 20°C innerhalb von 24 h eine große Menge eines Niederschlags ab, vermutlich DBU·HBr, und die ^1H -NMR-Signale von **32** verloren stark an Intensität, aber es entwickelten sich nur schwache Signale im Absorptionsbereich olefinischer Protonen, die möglicherweise **1a** oder seiner unmittelbaren Vorstufe nach Eliminierung von einem Molekül HBr aus **32** zugeschrieben werden können. Ein Singulett bei $\delta = 7.2$ sprach für die Bildung von Benzol, und auch die Isolierung von Diphenylfuroxan (**35**) aus dem Reaktionsgemisch legte nahe, daß das angestrebte **1a** mit hoher Wahrscheinlichkeit entstanden, aber selbst bei 20°C rasch der 1,3-dipolaren Cycloreversion unterlegen war, der sich die Dimerisierung des Benzonitriloxids¹⁹⁾ zu **35** anschloß.



Der Einsatz der stärkeren Base Kalium-*tert*-butoxid zwecks Beschleunigung der HBr-Abspaltung änderte den Reaktionsablauf dramatisch, denn es bildete sich die Spiroverbindung **36**. Offenbar gewinnt statt der erwünschten E2-Eliminierung ein E1-Ablauf die Oberhand, weil jetzt die Base das Proton der 1-Stellung, das acideste Proton von **32** übernimmt. Im Enamid-Ion **34** tritt dann eine intramolekulare Alkylierung unter Abschnürung des dreigliedrigen Rings ein, und schließlich muß ein E2-Schritt **36** hervorbringen. Bei 5-(Brom- oder Chlormethyl)-3-phenyl- Δ^2 -

isoxazolin ist durch Umsetzung mit Basen ein ähnlicher Ringschluß erzielt worden²²⁾.

Tab. 4. ^1H -NMR-Chemische Verschiebungen (δ -Werte, Diagonalelemente) und Kopplungskonstanten (Absolutwerte in Hz, Nichtdiagonalelemente) von 9-Phenyl-7-oxa-8-azatricyclo-[4.3.0.0^{1,5}]nona-4,8-dien (**36**) in CDCl_3 . Leere Felder bedeuten $J < 0.5$ Hz

	2-H_{exo}	2-H_{endo}	3-H	4-H	5-H	6-H
2-H _{exo}	2.14	5.6	8.0		0.5	0.5
2-H _{endo}		0.95	4.6			
3-H			2.42			
4-H				1.8		
5-H				6.32	5.5	1.2
6-H					5.97	1.7
						5.49

36

C_6H_5 : 7.38 – 7.43 (3 H), 7.46 – 7.50 (2 H).

Tab. 4 enthält die ^1H -NMR-Parameter von **36**, deren Zuordnung durch Entkoppeln gestützt wurde. Problematisch war die Unterscheidung der Signale der Olefinprotonen 4- und 5-H. Aufgrund der Erfahrung mit ähnlichen Systemen^{23a)} gab das Argument den Ausschlag, daß die vicinale Kopplung $J_{3,4}$ in jedem Fall meßbar groß sein sollte, während die Allylkopplung $J_{3,5}$ durchaus die Auflösungsgrenze unterschreiten könnte. Beachtung verdienen die Fernkopplungen von 2-H_{exo} zu 5-H und 6-H, und die Fernkopplung $J_{3,6} = 2.7$ Hz stützt die *trans*-Anordnung dieser Protonen am Cyclopentenring^{23b)} und so die *cis*-Anellierung des Isoxazolinrings.

Unser Dank gilt dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung der Arbeit, sowie der *Union Rheinische Braunkohlen Kraftstoff AG* für Dimethylether-Spenden. Herrn Dr. *H. Leininger* danken wir für erste Versuche zur Darstellung von **6b** aus Benzvalen und Herrn Dr. *D. Wendisch*, Bayer AG, für die Aufnahme der 90.56-MHz- ^{13}C - und 360-MHz- ^1H -NMR-Spektren von **10d** und die sorgfältigen Entkopplungsexperimente in den letzteren.

Experimenteller Teil

^1H -NMR: Varian A 60 und EM 390, Bruker WH 360 und WM 400. – ^{13}C -NMR: Bruker WH 90, WH 360 und WM 400. – MS: Varian MAT CH 7. – IR: Beckman AccuLab 4. – UV: Beckman DB-GT. – Schmelzpunkte (nicht korrigiert): Mikroheiztisch der Firma Reichert, Wien. – Elementaranalysen: Carlo Erba Strumentazione Elemental Analyzer Mod. 1106.

A. Cycloadditionen an Bicyclo[2.2.0]hex-5-en-2,3-dicarbonsäureanhydrid (7)

9-Phenyl-7-oxa-8-aza-exo-tricyclo[4.3.0.0^{2,5}]nona-8-en-endo-3,endo-4-dicarbonsäureanhydrid (8a): Zur Lösung von 1.40 g (9.32 mmol) **7**^{23b,24)} und 1.45 g (9.32 mmol) Benzhydroximoylchlorid²⁵⁾ in 30 ml Ether und 30 ml Dichlormethan tropfte man unter Kühlung mit Eis und Rühren innerhalb von 90 min 5.06 g (50.0 mmol) Triethylamin in 10 ml Ether. Man rührte das Gemisch weitere 5 h im Eisbad, filtrierte den Niederschlag ab, digerierte ihn mit Wasser, filtrierte erneut ab und wusch die Kristalle mehrmals mit kaltem Ether. Das trockene Produkt wog 1.31 g und erbrachte beim Umlösen aus Aceton/Petrolether (30 – 50°C) 1.15 g

(46%) **8a** in farblosen Kristallen mit Schmp. 228–230°C. — IR (KBr): 1860, 1780 cm⁻¹ (C=O). — MS (70 eV): *m/e* = 269 (13%, M⁺), 145 (100). — ¹H-NMR [(CD₃)₂CO]: δ = 3.28 (br. s; 2-, 5-H), 3.85 und 4.09 (br. AB-Spektrum, *J*_{3,4} = 5.3 Hz; 3-, 4-H), 4.87 (br. d, *J*_{1,6} = 6.0 Hz; 1-H), 5.45 (br. d; 6-H), 7.2–7.8 (m; C₆H₅).

Dicarbonsäure 9a: 600 mg (2.23 mmol) **8a** wurden in 10 ml Tetrahydrofuran und 1 ml Wasser 6 h unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen verdünnte man mit Wasser und verdampfte das Tetrahydrofuran i. Vak., wobei 135 mg (21%) **9a** als farblose Würfel ausfielen, die bei 155–160°C zu schmelzen begannen und sich dann in lange dünne Nadeln mit Schmp. 227–230°C umwandelten. Vermutlich trat bei diesem Vorgang die Rückbildung des Anhydrids **8a** ein. — IR (KBr): 3700–2300 (breit, O—H), 1715, 1658 cm⁻¹ (C=O). — MS (70 eV): Übereinstimmend mit MS von **8a**. — ¹H-NMR [(CD₃)₂CO]: δ = 3.17 (br. s; 2-, 5-H), 3.69 und 3.88 (jeweils dd, *J*_{3,4} = 8.4, *J*_{2,3} = *J*_{4,5} = 2.2 Hz; 3-, 4-H), 4.58 (br. d, *J*_{1,6} = 5.9 Hz; 1-H), 5.28 (br. d; 6-H), 5.85 (sehr breit; OH), 7.2–7.8 (m; C₆H₅).

C₁₅H₁₃NO₅ (287.3) Ber. C 62.71 H 4.56 N 4.88 Gef. C 62.99 H 4.99 N 5.08

Dicarbonsäure-dimethylester 10a

a) Aus **9a**: Man kochte 70 mg (0.26 mmol) **9a** in 3 ml absol. Methanol und 2 Tropfen konz. Schwefelsäure 6 h unter Rückfluß und goß dann auf 5 g Eis, wobei sich 30 mg (37%) **10a** als farblose Kristalle mit Schmp. 176–177°C abschieden.

b) Aus **8a**: Man bereitete aus 1.00 g (9.70 mmol) Nitrosomethylharnstoff mit Kalilauge eine Lösung von Diazomethan in wasserhaltigem Ether, gab bei 0°C 150 mg (0.56 mmol) **8a** zu, rührte 24 h bei 20°C unter Lichtausschluß und engte dann zum Teil ein. Dabei fielen 84 mg (48%) **10a** mit Schmp. 173–175°C aus; Umlösen aus Methanol ergab 60 mg (34%) mit Schmp. 177–178°C. — IR (KBr): 1735, 1720 cm⁻¹ (C=O). — MS (70 eV): *m/e* = 315 (3%, M⁺), 145 (100). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.36 (br. s; 2-, 5-H), 3.5–3.8 (m; 3-, 4-H), 3.72 (s; 2CH₃), 4.40 (br. d, *J*_{1,6} = 6.0 Hz; 1-H), 5.28 (br. d; 6-H), 7.3–7.8 (m; C₆H₅).

C₁₇H₁₇NO₅ (315.3) Ber. C 64.76 H 5.43 N 4.44 Gef. C 63.81 H 5.50 N 4.49

9-(2,4,6-Trimethylphenyl)-7-oxa-8-aza-exo-tricyclo[4.3.0.0^{2,5}]non-8-en-endo-3,endo-4-dicarbonsäureanhydrid (**8b**): Man rührte 290 mg (1.93 mmol) **7** und 311 mg (1.93 mmol) 2,4,6-Trimethylbenzonitriloxid⁹⁾ 12 h bei 20°C in 4 ml Dichlormethan, filtrierte die entstandenen farblosen Kristalle von **8b** ab und wusch sie mit eiskaltem Dichlormethan. Nach dem Trocknen wogen sie 410 mg (68%) und schmolzen bei 278–280°C. — IR (KBr): 1855, 1797, 1777 cm⁻¹ (C=O). — MS (70 eV): *m/e* = 311 (19%, M⁺), 158 (100).

C₁₈H₁₇NO₄ (311.3) Ber. C 69.44 H 5.50 N 4.50 Gef. C 68.97 H 5.51 N 4.29

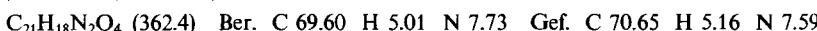
Dicarbonsäure 9b: Aus **8b** entsprechend der Vorschrift bei **9a**, Ausb. 71%. Nach Umlösen aus Aceton/Wasser (1:2) lagen farblose Würfel vor, aus denen bei 220°C lange dünne Nadeln mit Schmp. 268–270°C wuchsen. Vermutlich deutet die Kristallumwandlung die Rückbildung des Anhydrids **8b** an. — IR (KBr): 3700–2300 (breit, O—H), 1720, 1692 cm⁻¹ (C=O). — MS (70 eV): Übereinstimmend mit MS von **8b**. — ¹H-NMR [(CD₃)₂CO]: δ = 2.25 (s; 3CH₃), 3.25 (br. s; 2-, 5-H), 3.67 (m; 3-, 4-H), 4.45 (br. d, *J*_{1,6} = 6.0 Hz; 1-H), 5.35 (br. d; 6-H), 6.92 (br. s; 2 aromat. H).

Dicarbonsäure-dimethylester 10b: Aus **8b** entsprechend Vorschrift a) bei **10a**; jedoch kristallisierte **10b** nach Mischung der Reaktionslösung mit Eis nicht, so daß man mit Dichlormethan extrahierte, die organische Phase mit NaHCO₃-Lösung entsäuerete und mit Na₂SO₄ trocknete. Die nach dem Einengen verbliebenen farblosen Kristalle wurden zweimal aus Methanol umgelöst, wobei 50% **10b** mit Schmp. 146°C anfielen. — IR (KBr): 1745 (sh), 1734, 1724 (sh) cm⁻¹ (C=O). — MS (70 eV): *m/e* = 357 (9%, M⁺), 158 (100). — ¹H-NMR

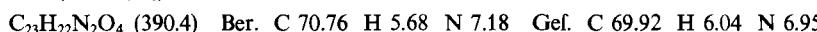
(CDCl₃): δ = 2.27 (s; 3CCH₃), 3.1–3.7 (m; 2-, 3-, 4-, 5-H), 3.63 (s) und 3.68 (s) (2OCH₃), 4.18 (br. d, J_{1,6} = 6.0 Hz; 1-H), 5.22 (br. d; 6-H), 6.88 (br. s; 2 aromat. H).

7,9-Diphenyl-7,8-diaza-exo-tricyclo[4.3.0.0^{2,5}]non-8-en-endo-3,endo-4-dicarbonsäureanhydrid (8c): Zu 1.51 g (10.0 mmol) 7 und 2.31 g (10.0 mmol) (α -Chlorbenzyliden)phenylhydrizin¹¹, die bei 40–45°C in 30 ml Benzol gelöst worden waren, tropfte man unter Röhren und Kühlung mit Eis innerhalb von 90 min 5.06 g (50.0 mmol) Triethylamin in 50 ml Benzol. Danach wurde 1 h bei 20°C gerührt, der Niederschlag abfiltriert, mit Benzol gewaschen, mit Wasser digeriert, erneut abfiltriert, mit eiskaltem Ether gewaschen und getrocknet: 1.54 g (45%) 8c als gelbe Kristalle mit Schmp. 269–270°C, deren Lösung stark fluoresziert; Schmp. nach Umlösen aus Aceton/Petrolether (30–50°C) 270–272°C. — IR (KBr): 1860, 1790 (C=O), 1600 cm⁻¹ (C=N). — UV (CH₃CN): λ_{max} (log ε) = 368 (4.20), 309 (3.68), 254 (4.06), 243 (sh) nm (4.05). — MS (70 eV): m/e = 344 (13%, M⁺), 220 (100). — ¹H-NMR [(CD₃)₂CO]: δ = 3.28 (br. s; 2-, 5-H), 4.17 (br. s; 3-, 4-H), 4.85 (br. d, J_{1,6} = 7.5 Hz; 1-H), 5.28 (br. d; 6-H), 6.7–8.0 (m; 2C₆H₅).

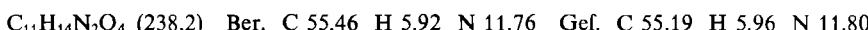
Dicarbonsäure 9c: Aus 8c entsprechend der Vorschrift bei 9a, Ausb. 98%. Nach Umlösen aus Aceton/Wasser (1:2) lag der Schmp. der gelben Kristalle bei 262–263°C; die Lösung zeigte starke Fluoreszenz. — IR (KBr): 3700–2300 (breit, O—H), 1715 (breit, C=O), 1600 cm⁻¹ (C=N). — MS (70 eV): Übereinstimmend mit MS von 8c. — ¹H-NMR [(CD₃)₂SO]: δ = 3.02 (br. s; 2-, 5-H), 3.90 (br. s; 3-, 4-H), 4.55 (br. d, J_{1,6} = 7.5 Hz; 1-H), 5.05 (br. d; 6-H), 6.7–7.8 (m; 2C₆H₅).



Dicarbonsäure-dimethylester 10c: Aus 8c entsprechend der Vorschrift a) bei 10a; nach Umlösen aus Methanol erhielt man 62% hellgelbes 10c mit Schmp. 178–179°C. In Chloroform veränderte sich die Farbe sehr rasch nach Dunkelgrün, in anderen Lösungsmitteln dauerte die Farbänderung einige Tage. — IR (KBr): 1743, 1724 (C=O), 1597 cm⁻¹ (C=N). — MS (70 eV): m/e = 390 (6%, M⁺), 220 (100). — ¹H-NMR [(CD₃)₂CO]: δ = 3.23 (br. s; 2-, 5-H), 3.64 (s; 2CH₃), 4.04 (m; 3-, 4-H), 4.66 (br. d, J_{1,6} = 7.5 Hz; 1-H), 5.13 (br. d; 6-H), 6.7–7.9 (m; 2C₆H₅).



7,8-Diaza-exo-tricyclo[4.3.0.0^{2,5}]non-7-en-endo-3,endo-4-dicarbonsäure-dimethylester (10d): Man bereitete aus 5.00 g (48.5 mmol) Nitrosomethylharnstoff mit Kalilauge eine Lösung von Diazomethan in wasserhaltigem Ether, gab unter Kühlung mit Eis portionsweise 600 mg (4.80 mmol) 7 zu und bewahrte die entstandene Lösung 1 d bei 20°C im Dunkeln auf. Durch einige Tropfen Essigsäure vernichtete man das noch verbliebene Diazomethan, filtrierte einen Niederschlag ab und engte i. Vak. ein. Aus dem gelben, festen Rückstand gewann man durch Umlösen aus Essigester 575 mg (60%) 10d in farblosen Kristallen mit Schmp. 106–107°C. — IR (KBr): 1726, 1718 (sh) cm⁻¹ (C=O). — UV (CH₃CN): λ_{max} (log ε) = 322 nm (2.57). — MS (70 eV): m/e = 238 (2%, M⁺), 91 (100). — ¹H-NMR: Tab. 1. — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 35.58 (d, 145.3 Hz; C-1), 42.22 (d, 154.0 Hz) und 42.69 (d, 152.6 Hz) (C-2, -5), 44.37 (d, 141.0 Hz) und 46.12 (d, 139.5 Hz) (C-3, -4), 52.01 und 52.06 (jeweils q, 146.8 Hz; 2CH₃), 83.77 (t, 142.4 Hz; C-9), 92.67 (d, 155.5 Hz; C-6), 171.99 und 172.19 (jeweils s; 2C=O).

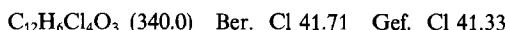


1,8,11,12-Tetrachlor-9,10-dioxotetracyclo[6.2.2.0^{2,7,0^{3,6}]dodec-11-en-4,5-dicarbonsäureanhydrid (11):} 2.00 g (13.3 mmol) 7 und 3.30 g (13.3 mmol) o-Chloranil wurden in 50 ml absol. Dichlormethan 5 d unter Rückfluß gekocht. Es bildeten sich 1.60 g (30%) 11 als gelber Niederschlag, der abfiltriert und mit Aceton und Ether gewaschen wurde. Das

Pulver wandelte sich bei 264–265°C in dünne Stäbchen um, die bei 327–329°C (Zers.) schmolzen. – IR (KBr): 1855, 1780 (breit) cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$). – UV (CH_2Cl_2): λ_{\max} ($\log \epsilon$) = 436 (2.57), 286 (3.23), 240 nm (3.46). – MS (70 eV): m/e = 344, 342, 340, 338 (1%, 4%, 7%, 6%, M^+ = 2CO), 220, 218, 216, 214 (11, 48, 100, 79, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_4$). – $^1\text{H-NMR}$ [$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$]: δ = 2.75 (br. s; 3-H), 3.87 und 3.95 (jeweils br. s; 2- und 4-H).



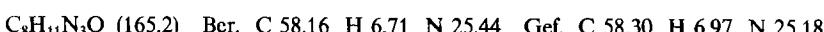
7,8,9,10-Tetrachlortricyclo[4.4.0^{2,5}]deca-7,9-dien-3,4-dicarbonsäureanhydrid (12): 135 mg (0.90 mmol) 7 und 230 mg (0.90 mmol) Tetrachlorthiophen-1,1-dioxid¹³⁾ wurden in 0.5 ml CDCl_3 24 h auf 40–50°C erwärmt. Es fielen 210 mg (69%) 12 als bräunliche Kristalle mit Schmp. 224–226°C aus. – IR (KBr): 1860, 1782 ($\text{C}=\text{O}$), 1615 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$). – MS (70 eV): m/e = 344, 342, 340, 338 (1%, 4%, 8%, 6%, M^+), 220, 218, 216, 214 (10, 48, 100, 78, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_4$). – $^1\text{H-NMR}$ [$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$]: δ = 3.51 (br. s; 2-H), 4.05 und 4.22 (jeweils br. s; 1- und 3-H).



B. Synthese von und 1,3-dipolare Cycloadditionen an Dewarbenzol (16)

N-Methyl-7,8-diazatetracyclo[3.3.0^{2,4}.0^{3,6}]octan-7,8-dicarboximid (13): 250 ml einer Lösung von Bcnzvalen^{26,27)} (8.59 g, 110 mmol) in Ether wurden mit 200 ml absol. Dichlormethan verdünnt, auf 0°C gekühlt und unter Stickstoff portionsweise mit 12.5 g (110 mmol) 4-Methyl-4*H*-1,2,4-triazol-3,5-dion versetzt. Unter Röhren wartete man jeweils ab, bis die Rotfärbung ausgebleicht war, und gab dann erst die nächste Portion zu (Gesamt-dauer 60 min). Am Ende rührte man noch 30 min bei 22°C, entfernte die Lösungsmittel i. Vak. und ermittelte im Rückstand, einem gelbbraunen Öl, durch ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum mit Mesitylen als internem Standard die Ausbeute an 13 zu 99%. Chromatographie an Kieselgel (Säule 30 × 2.5 cm) mit Chloroform lieferte 11.6 g (55%) 13 als gelbliche Kristalle mit Schmp. 113°C. – IR (KBr): 1780, 1700 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.35 (m; 2-, 3-H), 2.67 (td, $J_{2,4}$ = 3.3, $J_{4,5}$ = 1.1 Hz; 4-H), 3.01 (s; CH_3), 3.15 (quint d, $J_{1,5}$ = $J_{2,5}$ = 4.5 Hz; 5-H), 5.00 (d des AA'-Teils eines AA'XX'-Spektrums, $J_{1,2}$ = 2.7 Hz; 1-, 6-H). – $^{13}\text{C-NMR}$: Lit.²⁸⁾.

N-Methyl-7,8-diazatetracyclo[3.3.0^{2,4}.0^{3,6}]octan-7-carboxamid (14): Unter Stickstoff kochte man 1.27 g (6.64 mmol) 13 und 1.75 g (31.3 mmol) KOH in 25 ml absol. Methanol 6 h unter Rückfluß. Das erkaltete Gemisch wurde filtriert und i. Vak. vom Solvens befreit. Man nahm den Rückstand in 20 ml Wasser auf, neutralisierte bei 0°C mit konz. Salzsäure, filtrierte, extrahierte das Filtrat fünfmal mit je 30 ml Dichlormethan, trocknete die organische Phase über MgSO_4 und engte i. Vak. ein, wobei 693 mg (63%) 14 als ockerfarbene Kristalle mit Schmp. 94–95°C zurückblieben. Zweimaliges Lösen in warmem Dichlormethan und Ausfällen mit Hexan lieferte 575 mg (52%) gelbliche Kristalle mit Schmp. 97–98°C. – IR (KBr): 3373, 3200 (N—H), 1641, 1545 cm^{-1} (Amid). – MS (70 eV): m/e = 165 (2%, M^+), 80 (100). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.94 (tdd, $J_{1,2}$ = 2.5, $J_{2,3}$ = $J_{2,5}$ = 4.5, $J_{2,4}$ = 3.4 Hz; 2-H), 2.21 (tdd, $J_{3,4}$ = 3.4, $J_{3,5}$ = 4.5, $J_{3,6}$ = 2.2 Hz; 3-H), 2.44 (td, $J_{4,5}$ = 1.0 Hz; 4-H), 2.81 (d, $J_{\text{NH},\text{CH}_3}$ = 5.0 Hz; CH_3), 2.96 (br. quint; 5-H), 4.16 (breit; 8-H), 4.24 (dd, $J_{1,5}$ = 4.5 Hz; 1-H), 4.89 (dd, $J_{5,6}$ = 4.5 Hz; 6-H), 6.23 (breit, NHCH_3). – $^{13}\text{C-NMR}$: Lit.²⁸⁾.



7,8-Diazatetracyclo[3.3.0^{2,4}.0^{3,6}]oct-7-en (17): Unter Stickstoff kochte man 11.5 g (60.2 mmol) 13 und 16.0 g (285 mmol) KOH in 150 ml absol. Methanol 24 h unter Rückfluß. Das erkaltete Gemisch wurde filtriert, das Filtrat mit konz. Salzsäure auf pH 2 gebracht, erneut filtriert und mit konz. Ammoniak auf pH 5–6 eingestellt. Nun gab man 90 ml 3 N

CuCl_2 in Wasser zu, bewahrte 2–3 d im Kühlschrank auf, filtrierte den schwarzen Niederschlag ab und wusch ihn nacheinander mit gesättigter NaCl -Lösung, Methanol und Wasser. In trockenem Zustand waren die Kristalle explosiv, weshalb sie feucht gehalten wurden. Man löste sie in konz. Ammoniak, extrahierte mehrmals mit Dichlormethan, trocknete die organische Phase mit Na_2SO_4 und ermittelte durch ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum mit Mesitylen als internem Standard die Ausbeute zu 4.09 g (64%) **17**, gelöst in 250 ml Dichlormethan. — $^1\text{H-NMR}$: Stimmt mit Literaturangaben¹⁷⁾ überein. — $^{13}\text{C-NMR}$: Lit.²⁸⁾.

Dewarbenzol (16): Man gab 80 ml absol. Tetrachlorethen zu 3.90 g (36.8 mmol) **17** in 120 ml Dichlormethan, destillierte i. Vak. das Dichlormethan ab, sättigte die zurückbleibende **17**-Lösung mit Stickstoff und belichtete bei 20°C 10 h mit einer Hg-Mitteldrucklampe (Hanovia 450 Watt) durch Pyrex. Im Abstand von jeweils 1 h unterbrach man, um vom Tauchschatz einen Belag abzuschaben. Das Fortschreiten der Reaktion wurde anhand von NMR-Spektren überwacht. Nach vollständiger Umsetzung kondensierte man die flüchtigen Anteile zusammen mit einem Teil des Tetrachlorethens bei 16 Torr unter leichtem Erwärmen in eine auf –78°C gekühlte Vorlage. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Kondensats glich, von fehlenden 1,8-Diazacyclooctatetraen-Signalen abgesehen, einem in Lit.^{16c)} abgebildeten. Mit Mesitylen als internem Standard wurde die Ausbeute ermittelt. In typischen Fällen ergaben sich 314 mg (11%) und 258 mg (9%) **16** in wechselnden Mengen (11–48 ml) Tetrachlorethen.

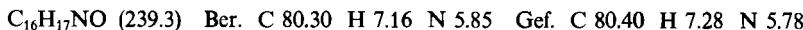
9-Phenyl-7-oxa-8-aza-exo-tricyclo[4.3.0.0^{2,5}]nona-3,8-dien (6a) und 5,11-Diphenyl-3,9-dioxa-4,10-diaza-exo,exo-tetracyclo[5.5.0.0^{2,6}.0^{8,12}]dodeca-4,10-dien (18a): Zu 260 mg (3.33 mmol) Dewarbenzol (**16**) und 512 mg (3.30 mmol) Benzhydromoylchlorid²⁵⁾ in 11 ml Tetrachlorethen unter Stickstoff tropfte man bei 0°C unter Röhren innerhalb von 4 h 1.5 ml (10.9 mmol) Triethylamin in 8.5 ml Tetrachlorethen. Der Niederschlag wurde abfiltriert, das Filtrat i. Vak. eingeengt und der Rückstand über Kieselgel (Säule 20 × 2.5 cm) mit Toluol chromatographiert. Dabei fielen 312 mg rohes **6a** (kürzere Retentionszeit) als gelbes Öl und 170 mg rohes **18a** (längere Retentionszeit) als farblose Kristalle an. Das 1:1-Addukt **6a** wurde bei 60–80°C (Bad)/0.001 Torr destilliert und ergab auf Zusatz von Pentan 250 mg (38%) farblose Kristalle mit Schmp. 44–45°C. — MS (70 eV): $m/e = 197$ (4%, M^+), 78 (100). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.58$ (m; 2-H), 3.72 (br. t, $J_{2,5} = J_{4,5} = 2.3$ Hz; 5-H), 4.23 (dd, $J_{1,2} = 1.1$, $J_{1,6} = 6.0$ Hz; 1-H), 5.15 (br. d; 6-H), 6.35 (br. t, $J_{2,3} = J_{3,4} = 2.3$ Hz; 3-H), 6.47 (br. t; 4-H), C_6H_5 : 7.35–7.60 (m; 3H), 7.60–7.85 (m; 2H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 49.74$ (d, 155.5 Hz) und 53.77 (d, 159.0 Hz) (C-2 und C-5), 53.28 (d, 147.8 Hz; C-1), 84.95 (d, 167.7 Hz; C-6), 140.11 (d, 172.1 Hz) und 142.68 (d, 173.0 Hz) (C-3 und C-4), 156.23 (s; C-9), C_6H_5 : 126.76 und 128.74 (jeweils d; o-, m-C), 128.65 (s; ipso-C), 129.91 (d; p-C).

C₁₃H₁₁NO (197.2) Ber. C 79.16 H 5.62 N 7.10 Gef. C 79.08 H 5.62 N 6.84

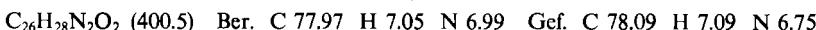
Das 1:2-Addukt **18a** wurde in Chloroform gelöst und mit Pentan wieder ausgefällt, woraus 110 mg (21%) mit Schmp. 240–243°C (Zers.) hervorgingen. **18a** konnte bei 180–190°C/0.2 Torr sublimiert werden. — MS (70 eV): $m/e = 316$ (12%, M^+), 145 (100). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.37$ (s; 1-H), 4.42 (d, $J_{2,6} = 6.0$ Hz; 6-H), 5.43 (d; 2-H), C_6H_5 : 7.35–7.52 (m; m-, p-H), 7.64 (m; o-H), — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 49.57$ und 53.25 (C-1 und C-6), 84.14 (C-2), 157.70 (C-5), C_6H_5 : 126.96 und 128.97 (o-, m-C), 127.29 (ipso-C), 130.50 (p-C).

9-(2,4,6-Trimethylphenyl)-7-oxa-8-aza-exo-tricyclo[4.3.0.0^{2,5}]nona-3,8-dien (6b), 5,11-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-3,9-dioxa-4,10-diaza-exo,exo-tetracyclo[5.5.0.0^{2,6}.0^{8,12}]dodeca-4,10-dien (18b) und 5,9-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-3,11-dioxa-4,10-diaza-exo,exo-tetracyclo[5.5.0.0^{2,6}.0^{8,12}]dodeca-4,9-dien (19b): Man rührte 280 mg (3.59 mmol) **16** in 15 ml Tetrachlorethen mit 100 mg (0.96 mmol) Trimethylphenylboronsäure und 100 mg (0.96 mmol) 4-N,N-dimethylaminopyridin unter Stickstoff 12 h bei 20°C. Anschließend wurde mit 100 ml Wasser, 100 ml Ether und 100 ml 10%iger wässriger NaCl -Lösung abgetrennt. Die organische Phase wurde mit 100 ml Ether gewaschen, getrocknet und der Rückstand aus Pentan umkristallisiert. Es entstanden 100 mg (35%) **6b** (Schmp. 130–131°C), 100 mg (35%) **18b** (Schmp. 130–131°C) und 100 mg (35%) **19b** (Schmp. 130–131°C).

chlorethen und 573 mg (3.56 mmol) 2,4,6-Trimethylbenzonitriloxid⁹⁾ 3 d unter Stickstoff bei 22°C. Man filtrierte den Niederschlag, der das 1:2-Addukt **18b** enthielt, ab und engte das Filtrat i. Vak. ein. Aus dem Rückstand destillierten bei 70–105°C (Bad)/0.001 Torr 280 mg eines gelben Öls, das mit Pentan zur Kristallisation gebracht wurde. Umlösen aus Hexan lieferte 190 mg (22%) **6b** als farblose Kristalle mit Schmp. 93–94°C. — MS (70 eV): *m/e* = 239 (17%, M⁺), 210 (99), 196 (92), 91 (97), 52 (100). — ¹H-NMR: Tab. 2. — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 20.11 (q, 126.5 Hz; *o*-CH₃), 21.02 (q, 126.5 Hz; *p*-CH₃), 48.70 (d, 156 Hz) und 54.41 (d, 159 Hz) (C-2, -5), 57.44 (d, 149.3 Hz; C-1), 84.33 (d, 165 Hz; C-6), 125.40 (s; *ipso*-C), 128.74 (d, 157 Hz; *m*-C), 136.80 (s; *o*-C), 138.62 (s; *p*-C), 140.08 (d, 170 Hz) und 142.62 (d, 175 Hz) (C-3, -4), 156.65 (s; C-9).



Der **18b** enthaltende Niederschlag wurde über Kieselgel (Säule 10 × 1 cm) mit Dichlormethan chromatographiert, wobei 220 mg (31%) **18b** als farblose Kristalle mit Schmp. 272–274°C, nach Umlösen aus Benzol 275–277°C, anfielen. — MS (70 eV): *m/e* = 400 (16%, M⁺), 158 (100). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.27 (s; *o*-CH₃), 2.30 (s; *p*-CH₃), 3.32 (s; 1-H), 4.20 (d, *J*_{2,6} = 6.0 Hz; 6-H), 5.20 (d; 2-H), 6.92 (s; *m*-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 19.93 (q; *o*-CH₃), 21.05 (q; *p*-CH₃), 49.34 (d; C-1), 57.17 (d; C-6), 83.41 (d; C-2), 124.50 (s; *ipso*-C), 128.90 (d; *m*-C), 136.68 (s; *o*-C), 139.12 (s; *p*-C), 157.91 (s; C-5).



Das ¹H-NMR-Spektrum des **18b** enthaltenden Niederschlags in C₆D₆ enthielt über die Signale von **18b** hinaus Absorptionen, die sehr gut auf **19b** passen, Verhältnis **18b**:**19b** = 70:30. **18b**: δ = 2.17 und/oder 2.22 (jeweils s; CH₃), 3.37 (br. s; 1-H), 3.68 (br. d; 6-H), 4.69 (br. d; 2-H), 6.77 (br. s; *m*-H); **19b**: δ = 1.99 (s; 1 CH₃), 2.17 und/oder 2.22 (jeweils s; 2 CH₃), 3.72 (dd, *J*_{2,6} = 6.0, *J*_{6,7} = 1.2 Hz; 6-H), 4.75 (br. d; 2-H), 6.58 (br. m; *m*-H), die Signale von 1- und 7-H konnten nicht eindeutig lokalisiert werden.

7,8-Diaza-exo-tricyclo[4.3.0.0^{2,5}]nona-3,7-dien (**20**), *7,8-Diaza-endo-tricyclo[4.3.0.0^{2,5}]nona-3,7-dien* (**21**), *3,4,9,10-Tetraaza-exo,exo-tetracyclo[5.5.0.0^{2,6}.0^{8,12}]dodeca-3,9-dien* (**22**) und *3,4,10,11-Tetraaza-exo,exo-tetracyclo[5.5.0.0^{2,6}.0^{8,12}]dodeca-3,10-dien* (**23**): Zu 360 mg (4.61 mmol) **16** in 4 ml Tetrachlorethen gab man unter Stickstoff bei –5 bis –10°C 189 mg (4.50 mmol) Diazomethan in 3.6 ml Ether, beließ 6 h bei 0°C, dann 3 d bei 22°C unter Lichtausschluß und stellte danach das Gemisch in eine Kühltruhe (–25°C). Nach 30 d hatten sich 118 mg (32%) eines farblosen Niederschlags mit Schmp. 75–76°C abgeschieden, der bei 80–90°C (Bad)/0.1 Torr sublimiert werden konnte und der sich als 55:45-Gemisch aus den 1:2-Addukten **22** und **23** erwies. — IR (KBr): 1550 cm^{–1} (s, N=N). — MS (70 eV): *m/e* = 162 (2%, M⁺), 91 (100). — ¹H-NMR (CDCl₃): **22**: δ = 2.39 (br. s; 1-H), 2.88 (br. ddd, teilweise durch ein Signal von **23** überlagert, *J*_{2,6} = 5.2, *J*_{5,exo,6} = 2.3 Hz; 6-H), 4.60 (ddd, *J*_{2,5,exo} = 3.2, *J*_{5,5} = 18.5 Hz; 5-H_{exo}), 4.71 (ddd, *J*_{2,5,endo} = 1.5, *J*_{endo,6} = 8.8 Hz; 5-H_{endo}), 5.35 (m; 2-H); **23**: δ = 1.84 (br. d, *J*_{1,7} = 4.1 Hz; 7-H), 2.62 (dd, *J*_{2,6} = 5.2, *J*_{6,endo} = 9.0, *J*_{6,exo} = 2.5, *J*_{6,7} = 1.5 Hz; 6-H), 2.89 (dt, *J*_{1,2} = 1.3 Hz; 1-H), 4.50 (ddd, *J*_{2,5,exo} = 3.0, *J*_{5,5} = 18.5 Hz; 5-H_{exo}), 4.70 (ddd, *J*_{2,5,endo} = 1.5 Hz; 5-H_{endo}), 5.62 (m; 2-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): **22**: δ = 34.34 (d; C-6), 48.09 (d; C-1), 83.65 (t; C-5), 93.00 (d; C-2); **23**: δ = 35.79 (d; C-6), 47.07 (d; C-7), 49.16 (d; C-1), 83.89 (t; C-5), 91.69 (d; C-2).



Die Mutterlauge obiger Kristalle wurde i. Vak. eingeeengt, und aus dem Rückstand destillierten bei 40–50°C (Bad)/0.001 Torr 199 mg eines gelben Öls, das sich an der Luft rasch über Weinrot nach Violett und dann innerhalb 1 d nach Schwarz verfärbte. Auch Lösungen in CDCl₃ verfärbten sich sehr rasch, jedoch waren solche in C₆D₆ einigermaßen haltbar. Auf

der Basis der ^1H -NMR-Signale lag ein 79:8:7:6-Gemisch aus **20** und **21** (30% Ausbeute) sowie **22** und **23** mit nur noch geringfügigen weiteren Verunreinigungen vor. — MS (70 eV): $m/e = 120$ (3%, M^+), 91 (100). — ^1H -NMR (C_6D_6): **20**: $\delta = 1.76$ (ddd, $J_{1,2} = 1.3$, $J_{1,6} = 5.0$, $J_{1,9endo} = 2.5$, $J_{1,9exo} = 8.0$ Hz; 1-H), 2.29 (br. s; 2-H), 3.23 (br. s; 5-H), 3.86 (ddd, $J_{6,9exo} = 1.6$, $J_{9,9} = 18.0$ Hz; 9-H_{exo}), 3.93 (\approx dt, $J_{6,9endo} = 3.2$ Hz; 9-H_{endo}), 4.96 (m; 6-H), 5.92 (td, $J_{2,3} = J_{3,4} = 2.3$, $J_{3,5} = 0.6$ Hz; 3-H), 5.96 (t; 4-H). **21**: Tab. 3. — ^{13}C -NMR (C_6D_6): **20**: $\delta = 34.43$ (d; C-1), 50.61 und 50.96 (jeweils d; C-2, -5), 79.65 (t; C-9), 92.84 (d; C-6), 139.95 und 143.92 (jeweils d; C-3, -4).

C. Die Thermolyse des Dewarbenzol-Addukts **6b**

a) *Ohne Zusatz*: Auf 50 mg (0.209 mmol) **6b** in einem dickwandigen NMR-Rohr kondensierte man i. Vak. 0.3 ml trockenes C_6D_6 , schmolz unter Vak. ab und erhitzte die Probe auf 120°C. Mit Hilfe von ^1H -NMR-Spektren wurde der Verlauf überwacht und festgestellt, daß **6b** innerhalb von 8 h vollständig in Benzol sowie **18b** und **19b** im Verhältnis 2:1 überging.

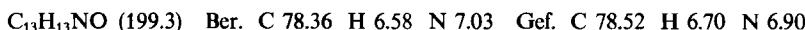
b) *In Gegenwart von Fumarsäure-dimethylester*: Auf 44.4 mg (0.185 mmol) **6b** und 26.7 mg (0.185 mmol) Fumarsäure-dimethylester in einem dickwandigen NMR-Rohr kondensierte man i. Vak. 0.3 ml trockenes C_6D_6 , schmolz unter Vak. ab und erhitzte die Probe auf 120°C. Von Zeit zu Zeit aufgenommene ^1H -NMR-Spektren zeigten ausschließlich die Bildung von Benzol und **24** an mit einer Halbwertszeit von ca. 3 h.

3-(2,4,6-Trimethylphenyl)- Δ^2 -isoxazolin-4,5-trans-dicarbonsäure-dimethylester (**24**): 100 mg (0.62 mmol) 2,4,6-Trimethylbenzonitriloxid und 70 mg (0.49 mmol) Fumarsäure-dimethylester wurden in der gerade notwendigen Menge CDCl_3 in einem NMR-Rohr gelöst und bei 20°C aufbewahrt. Von Zeit zu Zeit aufgenommene ^1H -NMR-Spektren zeigten die Vollständigkeit der Umsetzung nach ca. 4 h an. Durch Einengen i. Vak. und Umlösen des festen Rückstands aus Methanol fielen ca. 100 mg (67%) farbloses **24** mit Schmp. 129–131°C an. — IR (KBr): 1763, 1744 cm^{-1} (C=O). — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 2.37$ (s; *o*-CH₃), 2.43 (s; *p*-CH₃), 3.71 und 3.94 (jeweils s; OCH₃), 4.79 (d, $J_{4,5} = 6.0$ Hz; 4-H), 5.62 (d; 5-H), 6.90 (br. s; m-H).



D. Addukte von Nitriloxiden an 1,4-Cyclohexadien und Folgeprodukte

9-Phenyl-7-oxa-8-aza-cis-bicyclo[4.3.0]nona-3,8-dien (**25a**): 3.20 ml (23.2 mmol) Triethylamin in 40 ml 1,4-Cyclohexadien und 10 ml Benzol wurden bei 0°C unter Rühren innerhalb von 10 h mit 3.11 g (20.0 mmol) Benzhydromoylchlorid²³⁾ in 16 ml 1,4-Cyclohexadien und 4 ml Benzol versetzt. Man ließ auf 20°C kommen und gab nach einigen h soviel Wasser zu, daß sich der Niederschlag auflöste. Man trennte die Phasen, extrahierte die wäßrige Phase mit Ether, trocknete die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ und engte i. Vak. ein. Es blieben 3.30 g (82%) eines gelben Öls zurück, das durch sein ^1H -NMR-Spektrum als weitgehend reines **25a** identifiziert wurde. Das Analysenpräparat bereitete man durch Destillation, wobei die reine Substanz bei 120–130°C (Bad)/0.001 Torr als farblose Flüssigkeit überging. — ^1H -NMR (CCl_4): $\delta = 2.05$, 2.26 und 2.34, 2.45 (jeweils AB-Spektrum von m mit $J \approx 16$ Hz; 2-H₂, 5-H₂), 3.64 (ddd, $J_{1,6} = 9.7$ Hz, $J_{1,2} = 5.6$ und 7.5 Hz; 1-H), 4.80 (ddd, $J_{5,6} = 3.5$ und 5.0 Hz; 6-H), 5.78 (m; 3-, 4-H), 7.29 (m; 3 aromat. H), 7.57 (m; 2 aromat. H).



6,12-Diphenyl-4,10-dioxa-5,11-diaza-cis,cis,exo-tricyclo[7.3.0.0^{3,7}]dodeca-5,11-dien (**26a**) und *6,10-Diphenyl-4,12-dioxa-5,11-diaza-cis,cis,exo-tricyclo[7.3.0.0^{3,7}]dodeca-5,10-dien* (**28a**):

Zu 8.47 g (106 mmol) 1,4-Cyclohexadien in 10 ml (72.5 mmol) Triethylamin tropfte man bei 60°C unter Röhren innerhalb einiger h 9.33 g (60.0 mmol) Benzhydroximoylchlorid in möglichst wenig Chloroform. Man arbeitete wie bei der Darstellung von **25a** auf und erhielt nach Einengen i. Vak. 8.26 g Rückstand. Durch Chromatographie an Kieselgel (Akt.-St. I) mit Benzol trennte man das am schnellsten laufende Diphenylfuroxan ab; mit Benzol/Ether (95: 5) kamen die weiteren Komponenten als Gemisch von der Säule. Durch Destillation bei 130–170°C (Bad)/0.001 Torr trennte man daraus 300 mg (2.5%) **25a** ab. Aus dem Rückstand gewann man durch Chromatographie an Kieselgel (Akt.-St. I) mit Benzol/Ether (95: 5) gelbe, nach mehrfachem Umlösen aus Ethanol oder Cyclohexan farblose Kristalle mit Schmp. 146–178°C, die sich als 1.4:1-Gemisch aus **26a** und **28a** erwiesen. – ¹H-NMR (CDCl₃): **26a**: δ = 2.05 (ddd, J_{2,2} = 14.5, J_{1,2a} = 7.5, J_{2a,3} = 4.4 Hz; 2-H_a), 2.17 (ddd, J_{1,2b} = 5.7, J_{2b,3} = 7.2 Hz; 2-H_b), 3.99 (ddd, J_{1,9} = 11.4 Hz; 1-H), 4.81 (ddd; 3-H), C₆H₅; 7.32–7.45 (m; m-, p-H), 7.67 (m; o-H); **28a**: δ = 1.86 (t, J_{7,8} + J_{7,8'} = 13.0 Hz; 8-H₂), 2.43 (t, J_{1,2} + J_{1,2'} = 11.2 Hz; 2-H₂), 3.67 (dt, J_{3,7} = 10.4 Hz; 7-H), 4.98 (dt; 1-H), C₆H₅; 7.32–7.45 (m; m-, p-H), 7.53 (m; o-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): **26a**: δ = 25.02 (t; C-2), 42.20 (d; C-1), 77.68 (d; C-3), 158.48 (s; C-6), C₆H₅; 126.97 und 128.95 (jeweils d; o-, m-C), 128.66 (s; ipso-C), 130.21 (d; p-C); **28a**: 21.65 und 26.97 (jeweils t; C-2, -8), 43.59 (d; C-7), 77.68 (d; C-1), 158.68 (s; C-6), C₆H₅; 126.78 und 128.95 (jeweils d; o-, m-C), 128.58 (s; ipso-C), 130.16 (d; p-C).

C20H18N2O2 (318.4) Ber. C 75.45 H 5.70 N 8.80 Gef. C 75.31 H 5.75 N 8.77

9-(2,4,6-Trimethylphenyl)-7-oxa-8-aza-cis-bicyclo[4.3.0]nona-3,8-dien (**25b**), **6,12-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-4,10-dioxa-5,11-diaza-cis,cis,exo-tricyclo[7.3.0.0^{3,7}]dodeca-5,11-dien** (**26b**) und **cis,cis,endo-tricyclo[7.3.0.0^{3,7}]dodeca-5,11-dien** (**27b**): Aus dem Gemisch von 2,4,6-Trimethylbenzonitriloxid⁹ und 1,4-Cyclohexadien im Verhältnis 1:2 gingen nach mehreren Tagen bei 20°C **25b**, **26b** und **27b** hervor. Reines **25b** erhielt man durch Destillation bei 140–160°C (Bad)/0.001 Torr als farbloses Öl, das nach einiger Zeit zu Kristallen mit Schmp. 44–48°C, nach Umlösen aus Ethanol/Hexan 48–49°C, erstarrte. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.85–2.50 (m; 2-H_a, 5-H_b), 2.24 (br. s; 3 CH₃), 3.76 (ddd, J_{1,6} = 11.0 Hz, Σ J_{1,2} = 11.0 Hz; 1-H), 5.00 (dt, Σ J_{5,6} = 9.2 Hz; 6-H), 5.85 (m; 3-, 4-H), 6.87 (br. s; 2 aromat. H).

C16H19NO (241.3) Ber. C 79.63 H 7.94 N 5.80 Gef. C 79.93 H 8.11 N 5.71

Aus dem Rückstand obiger Destillation erhielt man durch mehrfaches Umlösen aus Ethanol ein 6.5:1-Gemisch aus **26b** und **27b** mit Schmp. 269–273°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): **26b**: δ = 1.81 (ddd, J_{2,2} = 14.3, J_{1,2a} = 7.0, J_{2a,3} = 4.3 Hz; 2-H_a), 1.91 (≈dt, J_{1,2b} = 6.9, J_{2b,3} = 7.4 Hz; 2-H_b), 2.29 (s; 3 CH₃), 3.86 (dt, J_{1,9} = 11.0 Hz; 1-H), 4.90 (ddd; 3-H), 6.91 (br. s; 2 aromat. H); **27b**: δ = 1.79 (weitgehend überlagert durch ein Signal von **26b**; 2-H_a), 2.04 (dt; J_{2,2} = 12.9, J_{1,2b} = 5.6, J_{2b,3} = 6.0 Hz; 2-H_b), 2.26 (s; 3 CH₃), 3.55 (ddd, J_{1,2a} = 13.6, J_{1,9} = 10.9 Hz; 1-H), 4.73 (dt, J_{2a,3} = 11.1 Hz; 3-H), 6.90 (br. s; 2 aromat. H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): **26b**: δ = 20.26 (q; o-CH₃), 21.02 (q; p-CH₃), 23.63 (t; C-2), 46.25 (d; C-1), 76.59 (d; C-3), 125.06 (s; ipso-C), 129.06 (d; m-C), 136.79 (s; o-C), 138.98 (s; p-C), 159.51 (s; C-6); **27b**: δ = 20.05 (q; o-CH₃), 24.57 (t; C-2), 47.95 (d; C-1), 77.41 (d; C-3), 128.85 (d; m-C), 158.42 (s; C-6); die fehlenden Signale von **27b** fielen entweder mit denen von **26b** zusammen oder waren wegen zu geringer Intensität nicht auffindbar.

C26H30N2O2 (402.5) Ber. C 77.58 H 7.51 N 6.96 Gef. C 77.63 H 7.47 N 6.99

Phenyl-(2,4,6-trimethylphenyl)-ketimin (**31**): Beim Erhitzen auf 200–230°C in Substanz wandelte sich **25b** in das bekannte²¹ **31** um, das durch Destillation bei 125–130°C (Bad)/0.001 Torr rein erhalten wurde. Die Identifizierung erfolgte anhand der Elementaranalyse und der Spektren. – IR (Film): 3230 (N–H), 1610, 1570 cm⁻¹ (C=N, C=C). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 2.03 (s; o-CH₃), 2.27 (s; p-CH₃), 6.80 (br. s; 2 Mesityl-H), 7.32 (m; 3 Phenyl-H), 7.68 (m; 2 Phenyl-H), 9.2 (sehr breit; NH).

Die Umsetzung mit Acetanhydrid erbrachte das *N*-Acetyl-Derivat mit Schmp. 92.5–93°C (Lit.²¹) 93.5–94°C). — IR (KBr): 1675 (C=O), 1615 cm⁻¹ (C=N).

trans-3,4-Dibrom-9-phenyl-7-oxa-8-aza-cis-bicyclo[4.3.0]non-8-ene (**32** und **33**): Zu 1.60 g (8.03 mmol) **25a** in 20 ml absol. Tetrachlormethan tropfte man bei 0°C unter Röhren innerhalb von 45 min 1.30 g (8.15 mmol) Brom in 10 ml absol. Tetrachlormethan. Einengen i. Vak. ergab 2.74 g (95%) eines gelben Öls, dessen ¹H-NMR-Spektrum das Vorliegen der Stereoisomeren **32** und **33** im Verhältnis 3:1 anzeigen. Die Behandlung des Rohprodukts mit Ether führte zur Bildung von 1.15 g (40%) Kristallen, nach Umlösen aus Ethanol mit Schmp. 119–121°C, die sich als reines Überschüßisomeres **32** erwiesen. — MS (70 eV): *m/e* = 361, 359, 357 (44%, 91%, 46%, M⁺), 77 (100). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.28 (ddd, J_{1,2b} = 6.9, J_{2a,2b} = 14.9, J_{2b,3} = 3.1 Hz; 2-H_b), 2.46 (ddd, J_{1,2a} = 11.0, J_{2a,3} = 3.2 Hz; 2-H_a), 2.80 (dt, J_{4,5a} = J_{5a,6} = 2.5, J_{5a,5b} = 17.0 Hz; 5-H_a), 2.97 (dt, J_{4,5b} = J_{5b,6} = 5.0 Hz; 5-H_b), 3.72 (dt, J_{1,6} = 6.9 Hz; 1-H), 4.53–4.60 (m; 4-, 6-H), 4.67 (≈q, J_{3,4} = 3.9 Hz; 3-H), 7.43 (m; 3 aromat. H), 7.73 (m; 2 aromat. H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 28.54 (t, Doppelsignal; C-2, -5), 40.92 (d; C-1), 44.86 und 49.92 (jeweils d; C-3, -4), 77.71 (d; C-6), 162.36 (s; C-9), C₆H₅; 126.97 und 129.00 (jeweils d; o-, m-C), 128.76 (s; *ipso*-C), 130.42 (d; p-C).

C₁₃H₁₃Br₂NO (359.1) Ber. C 43.48 H 3.65 Br 44.51 N 3.90
Gef. C 43.79 H 3.79 Br 44.29 N 3.52

Unterschüßisomeres **33**: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.98 (dt, J_{1,2a} = J_{2a,3} = 11.0, J_{2a,2b} = 14.0 Hz; 2-H_a), 2.42 (ddd, J_{5b,6} ≈ 4.5 Hz; 5-H_b), 2.76 (ddd; 2-H_b), 3.00 (ddd, J_{4,5a} = 4.5, J_{5a,5b} = 15.3, J_{5a,6} = 3.0 Hz; 5-H_a), 3.50 (dt, J_{1,2b} = J_{1,6} = 6.8 Hz; 1-H), 4.12 (ddd, J_{3,4} = 9.5, J_{4,5b} = 11.5 Hz; 4-H), 4.33 (ddd, J_{2b,3} = 4.4 Hz; 3-H), ≈ 4.55 (m; 6-H), 7.4–7.8 (m; C₆H₅). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 35.80 und 36.17 (jeweils t; C-2, -5), 44.87 (d; C-1), 51.00 und 51.98 (jeweils d; C-3, -4), 80.18 (d; C-6), 162.74 (s; C-9); wegen der Signale von Verunreinigungen konnten die C₆H₅-Linien nicht identifiziert werden.

Reaktion von **32** mit 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU): Zu 55 mg (0.153 mmol) **32** in 0.5 ml absol. Tetrahydrofuran gab man bei 20°C 46.6 mg (0.306 mmol) DBU. Es zeigte sich alsbald eine Abscheidung farbloser Kristalle (wahrscheinlich DBU · HBr), die sich im Laufe von 24 h verstärkte. Gelegentlich aufgenommene ¹H-NMR-Spektren belegten die fortschreitende Abnahme der **32**-Resonanzen. Im Bereich der Signale aromatischer Protonen wuchs ein Singulett an, wahrscheinlich von Benzol verursacht. Wenig intensive Signale bei δ = 6.1 und 6.3 könnten von **1a** oder seinem Vorläufer nach Eliminierung von einem Molekül HBr aus **32** hergerührt haben. Nach Filtration des Gemisches und Einengen des Filtrats i. Vak. wurden durch Chromatographie an Kieselgel (Säule 20 × 1 cm) mit Toluol als Laufmittel 10.5 mg (57%) Diphenylfuroxan (**35**) isoliert und durch Vergleich seines IR-Spektrums mit dem eines authentischen Präparats identifiziert.

9-Phenyl-7-oxa-8-azatricyclo[4.3.0.0^{1,3}]nona-4,8-dien (**36**): Unter Stickstoff tropfte man 190 mg (0.53 mmol) **32** in 2 ml absol. Tetrahydrofuran innerhalb von 30 min zu 149 mg (1.33 mmol) Kalium-*tert*-butoxid in 2 ml Tetrahydrofuran, die bei –35°C gerührt wurden. Dann rührte man das dunkelrote Gemisch 1 h bei –35°C und 2 h bei 20°C, wobei Farbänderung nach Gelb eintrat. Man goß auf Eis/Wasser, extrahierte mit Pentan, wusch die organische Phase mit Wasser und trocknete sie über Na₂SO₄. Verdampfen der Lösungsmittel i. Vak. hinterließ ein gelbes Öl, aus dem durch Zugabe von Pentan 65 mg farblose Kristalle mit Schmp. 75–76°C fielen. Präparative Schichtchromatographie (Chromatotron) auf Kieselgel mit Ether/Pentan (1:3) erbrachte 30.3 mg (29%) **36** mit Schmp. 88°C. — MS (70 eV): *m/e* = 197 (17%, M⁺), 66 (100). — ¹H-NMR: Tab. 4. — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 25.50 (t;

C-2), 33.36 (d; C-3), 41.16 (s; C-1), 92.65 (d; C-6), 130.84 und 139.62 (jeweils d; C-4, -5), 157.66 (s; C-9), C₆H₅; 126.87 und 128.79 (jeweils d; o-, m-C), 129.15 (s; ipso-C), 129.87 (d; p-C).

C₁₃H₁₁NO (197.2) Ber. C 79.16 H 5.62 N 7.10 Gef. C 78.96 H 5.62 N 6.78

- ¹⁾ Aus der Diplomarbeit und der Dissertation *B. Mattauch*, Univ. Würzburg 1981 und 1985.
- ²⁾ *L. A. Paquette* und *R. J. Haluska*, J. Am. Chem. Soc. **94**, 534 (1972).
- ³⁾ *G. Brüntrup* und *M. Christl*, Tetrahedron Lett. **1973**, 3369.
- ⁴⁾ *W. J. Linn* und *R. E. Benson*, J. Am. Chem. Soc. **87**, 3657 (1965).
- ⁵⁾ *L. A. Paquette*, Synthesis **1975**, 347, und zit. Lit.; *P. Bischof*, *R. Gleiter*, *R. T. Taylor*, *A. R. Browne* und *L. A. Paquette*, J. Org. Chem. **43**, 2391 (1978), und zit. Lit.; *M. Christl*, *G. Freitag* und *G. Brüntrup*, Chem. Ber. **111**, 2307, 2320 (1978).
- ⁶⁾ *M. Christl*, Angew. Chem. **85**, 666 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 660 (1973).
- ⁷⁾ *H.-D. Martin* und *M. Hekman*, Angew. Chem. **88**, 447 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 431 (1976); *M. J. Goldstein*, *R. S. Leight* und *M. S. Lipton*, J. Am. Chem. Soc. **98**, 5717 (1976).
- ⁸⁾ ^{a)} *E. E. van Tamelen* und *S. P. Pappas*, J. Am. Chem. Soc. **85**, 3297 (1963). — ^{8b)} *E. E. van Tamelen*, *S. P. Pappas* und *K. L. Kirk*, J. Am. Chem. Soc. **93**, 6092 (1971). — ^{8c)} *E. E. van Tamelen* und *D. Cartt*, J. Am. Chem. Soc. **93**, 6102 (1971).
- ⁹⁾ *C. Grundmann* und *J. M. Dean*, J. Org. Chem. **30**, 2809 (1965).
- ¹⁰⁾ *R. Huisgen* und *W. Mack*, Tetrahedron Lett. **1961**, 583; Chem. Ber. **105**, 2805 (1972).
- ¹¹⁾ *R. Huisgen*, *M. Seidel*, *G. Wallbillich* und *H. Knupfer*, Tetrahedron **17**, 3 (1962).
- ¹²⁾ *L. Horner* und *H. Merz*, Liebigs Ann. Chem. **570**, 89 (1950).
- ¹³⁾ *M. S. Raasch*, J. Org. Chem. **45**, 856 (1980).
- ¹⁴⁾ *M. Christl*, *H. Leininger* und *P. Kemmer*, Chem. Ber. **117**, 2963 (1984).
- ¹⁵⁾ *R. A. Sheldon* und *J. K. Kochi* in Organic Reactions, Bd. 19, S. 279, John Wiley und Sons, New York, London, Sidney, Toronto 1972.
- ¹⁶⁾ ^{a)} *B. M. Trost* und *R. M. Cory*, J. Am. Chem. Soc. **93**, 5573 (1971). — ^{16b)} *T. J. Katz* und *N. Acton*, J. Am. Chem. Soc. **95**, 2738 (1973). — ^{16c)} *N. J. Turro*, *C. A. Renner*, *W. H. Waddell* und *T. J. Katz*, J. Am. Chem. Soc. **98**, 4320 (1976). — ^{16d)} *B. M. Trost*, *P. H. Scudder*, *R. M. Cory*, *N. J. Turro*, *V. Ramamurthy* und *T. J. Katz*, J. Org. Chem. **44**, 1264 (1979). — ^{16e)} *N. J. Turro* und *V. Ramamurthy*, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **98**, 173 (1979).
- ¹⁷⁾ *B. M. Trost* und *R. M. Cory*, J. Am. Chem. Soc. **93**, 5572 (1971); *B. M. Trost*, *R. M. Cory*, *P. H. Scudder* und *H. B. Neubold*, ebenda **95**, 7813 (1973).
- ¹⁸⁾ *R. Sustmann*, *R. Huisgen* und *H. Huber*, Chem. Ber. **100**, 1802 (1967).
- ¹⁹⁾ *C. Grundmann* und *P. Grünanger*, The Nitrile Oxides, Springer Verlag, Berlin 1971.
- ²⁰⁾ *K. Bast*, *M. Christl*, *R. Huisgen* und *W. Mack*, Chem. Ber. **106**, 3312 (1973).
- ²¹⁾ *R. C. Fuson*, *W. D. Emmons* und *J. P. Freeman*, J. Am. Chem. Soc. **75**, 5321 (1953).
- ²²⁾ *T. G. Burrowes*, *W. R. Jackson*, *S. Faulks* und *I. Sharp*, Aust. J. Chem. **30**, 1855 (1977); *H. Grund* und *V. Jäger*, J. Chem. Res. (S) **1979**, 54.
- ²³⁾ ^{a)} *M. Christl*, *E. Brunn* und *F. Lanzendorfer*, J. Am. Chem. Soc. **106**, 373 (1984). — ^{23b)} *H. Prinzbach*, *H. Hagemann*, *J. H. Hartenstein* und *R. Kitzing*, Chem. Ber. **98**, 2201 (1965); *M. Barfield* und *S. Sternhell*, J. Am. Chem. Soc. **94**, 1905 (1972).
- ²⁴⁾ *R. N. McDonald* und *C. E. Reineke*, J. Org. Chem. **32**, 1878 (1967).
- ²⁵⁾ *A. Werner* und *H. Buss*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **27**, 2193 (1894); *K.-C. Liu*, *B. R. Shelton* und *R. K. Howe*, J. Org. Chem. **45**, 3916 (1980).
- ²⁶⁾ *T. J. Katz*, *E. J. Wang* und *N. Acton*, J. Am. Chem. Soc. **93**, 3782 (1971); *T. J. Katz*, *R. J. Roth*, *N. Acton* und *E. J. Carnahan*, Org. Synth. **53**, 157 (1973).
- ²⁷⁾ Zur Darstellung von Benzvalen verwendeten wir bromidfreies Methylolithium von CHEMETALL, Frankfurt am Main.
- ²⁸⁾ *M. Christl*, *H. Leininger* und *B. Mattauch*, Spectrosc. Int. J. **2**, 184 (1983).

[370/84]