

ADDITIONSREAKTIONEN DER NITROSOGRUPPE – XV¹

[2 + 4]- UND [2 + 6]-CYCLOADDUKTE VON NITROSOBENZOLEN MIT CYCLISCHEN DIENEN UND TRIENEN

G. KRESZE* und H. BATHELT

Organisch-chemisches Laboratorium der Technischen Universität, 8-München 2, BDR

(Received in Germany 24 January 1973; Received in the UK for publication 3 March 1973)

Abstract—1,3-cyclooctadiene, 1,3,6-cyclooctatriene and bicyclo-[4.2.0]-2,4-octadiene give normal Diels-Alder-adducts with nitrosobenzenes. In the reaction of 1,3,5-cyclooctatriene with nitro-substituted nitrosobenzenes, too, [2 + 4]-cycloadducts are formed which, however, rearrange by heating in solution to [2 + 6]-cycloadducts. These isomers are the only products isolated in the addition of nitrosobenzene and its *p*-chloro derivative to the triene.

Bei der Diels-Alder-Reaktion cyclischer Diene und Triene mit sieben- bzw. achthgliedrigem Ring mit CC-Dienophilen treten Besonderheiten auf:²

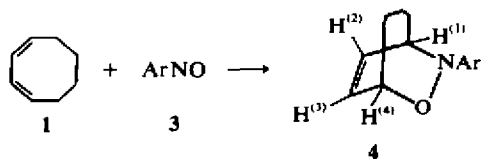
– Cyclooctadien-(1,3) reagiert nicht bzw. liefert keine monomeren [2 + 4]-Cycloaddukte.

– Die Addukte von Cycloheptatrienen und Cyclooctatrienen-(1,3,5) leiten sich vorwiegend von den valenztautomeren Formen mit einem Cyclohexadiensystem ab.³

Heteroatom-haltige Dienophile können sich bei diesen Umsetzungen anders verhalten (vgl. Diskussion). Es war daher von Interesse, das Verhalten der bei Diensynthesen sehr reaktiven Nitrosobenzolderivate gegenüber Cycloheptatrien, Cyclooctadien und Cyclooctatrien zu untersuchen.

1,3-Cyclooctadien (1) und 1,3,6-Cyclooctatrien (2)

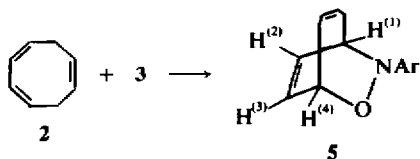
[2 + 4]-Cycloaddukte von 1 mit 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion⁴ und Nitrosobenzol (3a)⁵ sind beschrieben worden. Die Reaktion von 1 mit *p*-Nitro-(3b) und *p*-Chlornitrosobenzol (3c) erfolgt langsam und gibt in mittlerer Ausbeute die normalen Diels-Alder-Addukte 4a bzw. 4b.



- 3a: Ar = C₆H₅
 b: *p*-NO₂C₆H₄
 c: *p*-ClC₆H₄
 d: 2,4-(NO₂)₂C₆H₃
 4a: Ar = *p*-NO₂C₆H₄
 b: *p*-ClC₆H₄

Die Protonenresonanzspektren (Tabelle 1) beweisen die Struktur 4, die Zuordnung der als Quartette zu beobachtenden Signale der olefinischen H-Atome ist durch Doppelresonanzmessungen möglich: bei Einstrahlung der Resonanzfrequenz von H⁽¹⁾ wird das H⁽²⁾-Signal, von H⁽⁴⁾ das H⁽³⁾-Signal zum Dublett vereinfacht. Es ergeben sich folgende Kopplungskonstanten bei 4a und 4b: J(H⁽¹⁾–H⁽²⁾) 6.5 Hz, J(H⁽²⁾–H⁽³⁾) 10 Hz, J(H⁽³⁾–H⁽⁴⁾) 4.5 Hz.

Nicht nur 1, sondern auch 1,3,6-Cyclooctatrien (2) bildet mit Nitrosobenzolen Diels-Alder-Addukte 5. Die Verbindungen 5b und 5d wurden Reaktion von 3b bzw. 2,4-Dinitronitrosobenzol (3d) mit 2 dargestellt, das nach W. O. Jones⁶ dargestellt und gereinigt worden war. 5a und 5c fielen als Nebenprodukte bei der Umsetzung des nach⁶ gewonnenen Cyclooctatrien-Bicyclooctadien-Gemisches mit 3a bzw. 3c an (s.u.)



- 5a: Ar = C₆H₅
 b: *p*-NO₂C₆H₄
 c: *p*-ClC₆H₄
 d: 2,4-(NO₂)₂C₆H₃

Die Protonenresonanzspektren (Tabelle 1) sichern wieder die Struktur. Charakteristisch ist die Quartettstruktur der Signale für die olefinischen Protonen H⁽²⁾ und H⁽³⁾. Aus Doppelresonanzmessungen folgen die Zuordnungen für H⁽²⁾ und H⁽³⁾ sowie die Kopplungskonstanten J(H⁽¹⁾–H⁽²⁾) 6.0 Hz, J(H⁽²⁾–H⁽³⁾) 10 Hz, J(H⁽³⁾–H⁽⁴⁾) 4.0 Hz.

Tabelle 1. Chemische Verschiebungen (δ , in ppm) der Addukte 4 und 5 (Lösungsmittel CDCl_3 , TMS als innerer Standard, in () Zahl der H-Atome)

4a	4b	5a	5b	5c	5d	Zuordnung
1.45-2.45 (8)	1.40-2.50 (8)	1.85-3.25 (4)	2.05-3.35 (4)	1.95-3.30 (4)	2.05-3.35 (4)	CH_2
4.32-4.70 (1) M	4.10-4.50 (1) M	4.15-4.48 (1)	4.40-4.75 (1) M	4.15-4.50 (1) M	4.15-4.53 (1) M	$\text{CH}^{(1)}(\text{N})$
4.87-5.15 (1) M	4.70-5.10 (1) M	4.70-4.95 (1)	4.85-5.15 (1) M	4.75-5.00 (1) M	4.85-5.15 (1) M	$\text{CH}^{(1)}(\text{O})$
—	—	5.27-5.50 (2) M	5.32-5.60 (2) M	5.30-5.53 (2) M	5.30-5.52 (2) M	$\text{H}^{(2)}\text{C}=\text{CH}^{(6)}$
5.70-6.00 (1) Q	5.60-5.55 (1) Q	5.68-6.00 (1) Q	5.85-6.15 (1) Q	5.75-6.08 (1) Q	5.90-6.20 (1) Q	$\text{H}^{(2)}\text{C}=\text{CH}^{(6)}$
6.10-6.45 (1) Q	6.00-6.35 (1) Q	6.05-6.40 (1) Q	6.15-6.58 (1) Q	6.15-6.50 (1) Q	6.22-6.55 (1) Q	$\text{H}^{(2)}\text{C}=\text{CH}^{(6)}$

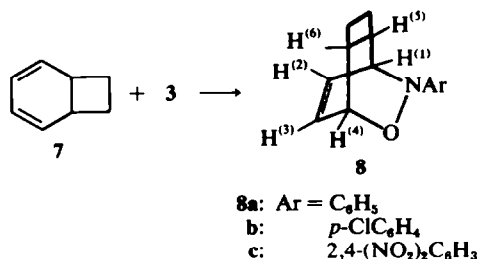
Q = Quadruplett, M = Multiplett.

Trotz der konformativen Hinderung der Einnahme einer ebenen *s-cis*-Dienstruktur ist also bei **1** und **2** eine [2+4]-Cycloaddition mit Nitrosobenzolen allgemein möglich.

Cyclooctatrien-(1,3,5) (**6**) und Bicyclo[4.2.0]-2,4-octadien (**7**)

Bei den Umsetzung mit den Nitrosobenzolen **3a–d** wurde das durch Reduktion von Cyclooctatetraen erhältliche⁷ 6/7-Gemisch eingesetzt, geringe Mengen des trotz K-tert.-Butylat-Behandlung⁶ darin enthaltenen **2** gaben Anlass zur Bildung von **5a** bzw. **5c** als Nebenprodukt. Die entstandenen Adduktgemische konnten bei der Reaktion von **3d** durch Kristallisation, bei **3a** und **3c** durch Säulenchromatographie an Kieselgel getrennt werden, bei **3b** gelang diese Trennung nur teilweise, es wurde daher auch mit reinem **6** umgesetzt.

Die Struktur der 7-Addukte wurde durch Auswertung der Protonenresonanzspektren bestimmt (Tabelle 2).



Die Gegenwart von nur 2 olefinischen H-Atomen und das Auftreten der Signale bei 3.0 ppm für die Methinprotonen H⁽⁵⁾ und H⁽⁶⁾ bestätigen die angegebene Konstitution. Die Ausbeuten an **8a** und **8b** entsprechen dem im 6/7-Gemisch vorhandenen Anteil an **7**, erwartungsgemäss erfolgt die Diels-Alder-Reaktion mit diesem Cyclohexadienderivat glatt und vollständig.

Hauptprodukte bei der Reaktion aller vier Nitrosobenzole waren nach Analyse und IR-Spektren 1:1-Cycloaddukte, die sich von **6** ableiten müssen: ihre NMR-Spektren zeigten die Gegenwart von 4 olefinischen Protonen. Für solche Addukte sind prinzipiell 5 Strukturmöglichkeiten zu diskutieren: jeweils die beiden isomeren Produkte einer [2+2]- (11, 12) oder einer [2+4]-Cycloaddition (9, 13) sowie einer [2+6]-Cycloaddition (10).

Wir haben versucht, aufgrund der NMR-Spektren der Addukte eine Strukturzuordnung zu treffen (Tabelle 3). Bei allen Spektren treten 4 Signalgruppen A–D als meist nicht aufgelöste Multipletts auf, die den Methylen-H-Atomen, den CH(N)- bzw. CH(O)-Gruppen sowie den olefinischen H-Atomen zugeordnet werden können. Charakteristische Unterschiede bestehen bei der letztgenannten Signalgruppe (D) zwischen den Spektren der Addukte, die bei der Reaktion nitrosubstituierter Nitrosobenzole (**3b** mit reinem **6**, **3d** mit 6/7-Gemisch) entstanden waren (in Tabelle 3 als **9a** und **9b** bezeichnet), und denen der Produkte aus **3a** und **3c** (als **10a** und **10c** bezeichnet): die

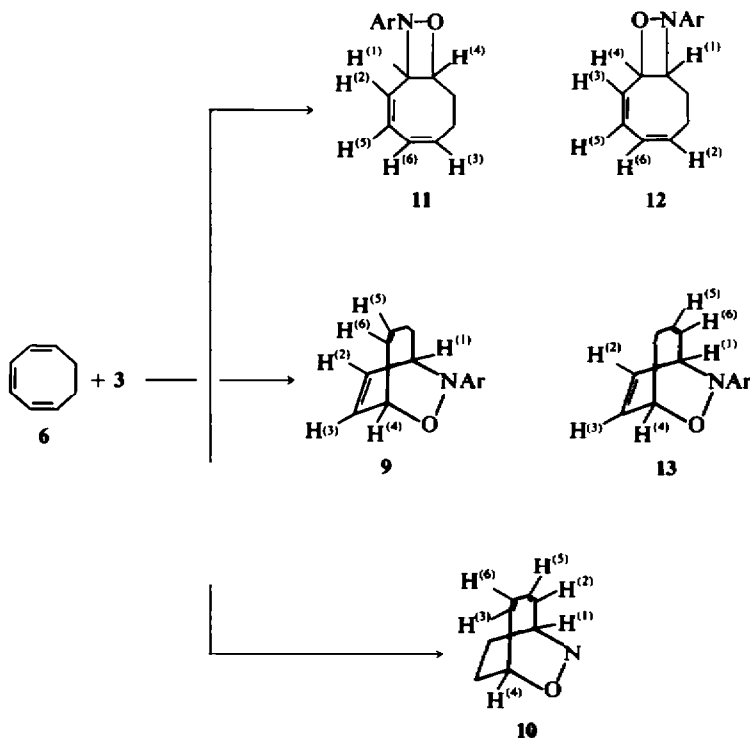


Tabelle 2. NMR-Spektren der Addukte **8** (in CDCl_3 , TMS als innerer Standard)

8a	8b	8c	Zuordnung
1.30–2.30 (4) M	1.10–2.30 (4) M	1.20–2.40 (4) M	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$
2.80–3.25 (2) M	2.75–3.15 (2) M	2.95–3.33 (2) M	$\text{CH}^{(5)}, \text{CH}^{(6)}$
4.25–4.53 (1) M	4.15–4.48 (1) M	4.32–4.60 (1) M	$\text{CH}^{(1)}(\text{N})$
4.53–4.82 (1) M	4.52–4.82 (1) M	4.75–5.05 (1) M	$\text{CH}^{(4)}(\text{O})$
6.05–6.85 (2) M	6.05–6.90 (2) M	6.20–7.15 (2) M	$\text{H}^{(2)}\text{C}=\text{CH}^{(3)}$

Breite des Multipletts für die olefinischen Protonen ist im ersten Fall ("Gruppe I") über 1 ppm gross, im zweiten Fall ("Gruppe II") relativ gering. Noch deutlicher tritt der Unterschied bei den 220 MHz-Spektren hervor: das "Gruppe I"-Spektrum von **9b** zeigt im Olefinbereich 3 Signalgruppen bei 5.72–5.95 (Multiplett), 6.00–6.20 (Multiplett) und 6.50–6.70 ppm (Quadruplett), das "Gruppe II"-Spektrum von **10c** zwei Multipletts bei 5.42–5.84 und 5.84–6.26 ppm. Es liegt nahe anzunehmen, dass bei Gruppe II Verbindungen mit einem 1,3-Diensystem, bei Gruppe I Addukte mit zwei isolierten und verschiedenartig in das Molekül eingebauten Doppelbindungen vorliegen.

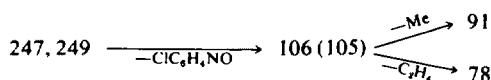
Für die "Gruppe II"-Verbindungen ergibt sich eine eindeutige Strukturzuordnung aus Doppelresonanzexperimenten. Für die verschiedenen Strukturmöglichkeiten **9–13** ist zu erwarten:

Einstrahlung der Resonanzfrequenz der Signalgruppe	Aufhebung der vicinalen Kopplung der angegebenen Signalgruppen bei den Strukturen				
	9	13	10	11	12
A	B+D	C+D	<u>B+C</u>	C+D	B+D
B	<u>A+D</u>	D	<u>A+D</u>	C+D	A+C
C	<u>D</u>	<u>A+D</u>	<u>A+D</u>	A+B	B+D
D	A,B,C	A,B,C	<u>B+C</u>	A+B	A+C

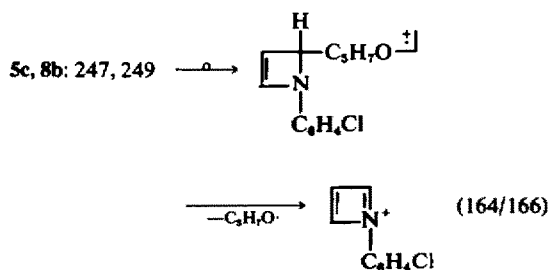
Die gefundenen Entkopplungen sind in der Tabelle unterstrichen, die Gesamtheit der Ergebnisse ist nur mit der Annahme der Struktur **10** der Verbindungen der "Gruppe II" zu vereinbaren: die Produkte sind also [2+6]-Cycloaddukte von **6**.

Eine gute Möglichkeit zur Unterscheidung von [2+4]- und [2+6]-Cycloaddukten der Nitrosoaromaten bieten die Massenspektren. Verglichen wurden hier die Produkte aus **3c**: **5c**, **8b** und **10c** (Tabelle 4).

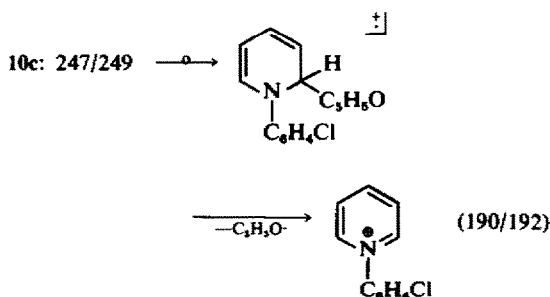
In allen drei Fällen sind danach 2 Hauptfragmentierungswege zu beobachten: Eine Rückspaltung der Addukte, die zu einem "Cyclooctatrienyl"-Kation und von diesem weiter zum Tropyliumion und Benzolkation führt (Weg A)



sowie eine Umlagerung des Moleküls unter Bruch der NO-Bindung und Bildung eines N-Heterocyclus, der unter α -Spaltung weiter fragmentiert (Weg B). Hier unterscheiden sich [2+4]- und [2+6]-Cycloaddukte: bei **5c** und **8b** führt die Umlagerung zu einem Azetinderivat, das bei der α -Spaltung ein $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$ -Radikal abspaltet, das entstehende cyclische Immoniumion ist als base peak in dem Massenspektrum von **5c** zu beobachten. Bei **10c** entsteht analog ein Dihydropyridin



und daraus unter Abspaltung von $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}$ das Pyridiniumkation, das ebenfalls durch einen intensiven Peak im Spektrum nachweisbar ist.



Die hauptsächliche Fragmentierung erfolgt hier wie bei **8b** anscheinend nach Weg A. Über dasselbe N-p-Chlorphenylpyridiniumion verläuft die massenspektrometrische Fragmentierung des [2+6]-Cycloaddukts aus Cycloheptatrien und **3c**,¹⁰ das analoge N-Phenylderivat wurde im Massenspektrum des [2+6]-Cycloaddukts aus **3a** und N-Äthoxycarbonylazepin⁹ beobachtet.

Bei den "Gruppe I"-Verbindungen stehen zur Konstitutionszuordnung weniger auswertbare Daten zur Verfügung. Dass es sich bei diesen Addukten um Verbindungen mit einer anderen

Tabelle 3. NMR-Spektren der Addukte 9 und 10

9a	9b	10a	10b	10c	10d	Zuordnung	Signalgruppe
1.60–2.60 (4) M	1.50–2.70 (4) M	1.60–2.70 (4) M	1.70–2.75 (4) M	1.50–2.65 (4) M	1.70–2.80 (4) M	—CH ₂ —CH ₂ —	A
4.50–4.80 (1) M	4.55–4.85 (1) M	4.20–4.60 (1) M	4.40–4.65 (1) M	4.12–4.50 (1) M	{4.40–5.10 (2) M}	CH ⁽¹⁾ (N)	B
4.80–5.10 (1) T	4.85–5.15 (1) T	4.60–5.05 (1) M	4.65–5.10 (1) M	4.50–5.05 (1) M		CH ⁽⁴⁾ (O)	C
5.50–6.80 (4) M	5.50–6.75 (4) M	5.40–6.30 (4) M	5.60–6.10 (4) M	5.35–6.20 (4) M	5.50–6.30 (4) M	≡CH	D

T = Triplet, M = Multiplett.

Tabelle 4. Intensive Peaks der Massenspektren von **5c**, **8b** und **10c**, (angegeben sind m/e und relative Intensität in %, der base peak ist unterstrichen)

5c	8b	10c
249 (10) } M^+	249 (9) }	249 (5.5) } M^+
247 (29) }	247 (25) }	247 (19) }
166 (36) } $M-83$	166 (3) }	192 (6) }
164 (100) }	164 (8) } $M-83$	190 (22) } $M-57$
149 (45)		
138 (23)	143 (17) }	
130 (47)	141 (46) } $ClC_6H_4NO^+$	
	115 (27)	
111 (44)	111 (83)	111 (17)
106 (22) $M-141$	106 (56) $M-141$	106 (26) $M-141$
105 (31) $M-142$	105 (17) $M-142$	105 (47) $M-142$
91 (53) 106-15	91 (46) 106-15	91 (45) 106-15
79 (28)	79 (38)	79 (23)
78 (69) 106-26	<u>78</u> (100) 106-26	<u>78</u> (100) 106-26

Struktur als **10** handelt, geht aus ihrer Umwandlung in **10**-Derivate hervor, die wir fanden: Die "Gruppe I"-Addukte, als **9a** bzw. **9b** in Tabelle 3 bezeichnet, wandeln sich überraschenderweise beim Erhitzen in Äthanol in Isomere um. Diese Isomere zeigen analoge NMR-Spektren, speziell im olefinischen Bereich, wie die Verbindungen **10a** und **10c**, wir ordnen ihnen daher die Strukturen **10b** bzw. **10d** zu. **10b** wurde—bedingt durch die Art der Aufarbeitung—auch als Produkt der Reaktion von **3b** mit dem 6/7-Gemisch isoliert. Die Geschwindigkeit der Umwandlung hängt von der Art des N-Arylrestes ab: aus den Veränderungen in den NMR-Spektren ist abzuschätzen, dass der Übergang **9a** → **10b** in ca. 1 Stunde, der Übergang **9b** → **10d** erst in 30 Stunden quantitativ ist. Eine Lösungsmittelabhängigkeit konnten wir dagegen nicht beobachten: Die Umwandlung von **9a** verläuft beim Siedepunkt in Äthanol gleich schnell wie in CCl_4 .

Die Auffindung der **10**-Isomeren der Addukte der nitrosubstituierten Nitrosobenzole bestätigt

den Schluss aus den NMR-Spektren, dass den "Gruppe I"-Addukten eine andere Struktur als den "Gruppe II"-Verbindungen zukommen muss. Die Entscheidung zwischen den verbleibenden Strukturmöglichkeiten—**9**, **11**, **12**, **13**—ist durch Doppelresonanzmessungen im 60 MHz-NMR-Spektrum nicht möglich, vor allem, da wegen des geringen Unterschieds in der chemischen Verschiebung zwischen den Signalgruppen B und C eine Entkopplung nur von beiden Resonanzen zugleich möglich war. Folgende Hinweise aus den Spektren sprechen für Struktur **9** der "Gruppe I"-Addukte. Im Signalbereich der olefinischen Protonen sind zwei Quartetts mit Zentren bei 6.2 und 6.6 ppm auszumachen, das bei höherem Feld liegende wird dabei von dem Multipllett zwischen 5.5–6.3 ppm überlappt. Die Quartettstruktur tritt bei den 220 MHz-Spektren deutlich hervor (Abb 1). Die Kopplungskonstanten in diesen Quartetts betragen 9.5 und 5.5 Hz. Die Lage dieser Signale und die Kopplungskonstanten entsprechen denen, die für die olefinischen Protonen des 3,6-Dihydro-

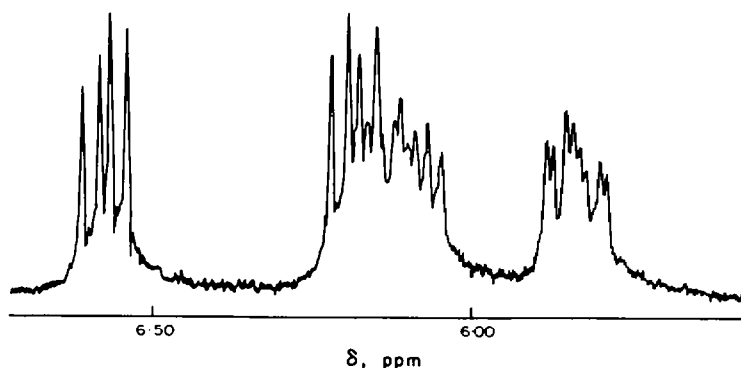


Abb 1. 220 MHz-NMR-Spektrum (Olefinbereich) von **9b**.

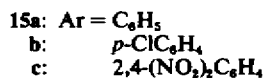
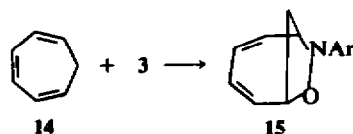
1,2-oxazinringes der Addukte **4** und **5** als charakteristisch gefunden worden waren. Die Kopplungskonstante bei 5.5 Hz findet sich im Signal des $\text{CH}^{(4)}(\text{O})\text{-H}$ -Atoms (Signalgruppe C) wieder, das als Triplett erscheint. Bei Einstrahlung der Resonanzfrequenz der B- und C-Signale werden beide Quartetts im Olefinbereich nicht mehr beobachtet. Das spricht für ein 3,6-Dihydro-1,2-oxazinfragment wie in den **4** und **5** für die "Gruppe I"-Addukte, also Struktur **9** oder **13**. Entkopplung der Methylenprotonen (Signalgruppe A) vereinfacht das Signal der $\text{CH}^{(1)}(\text{N})$ -Gruppe (B) zu einem Dublett, während das Signal C des $\text{CH}^{(4)}$ -Protonen unverändert ein Triplett bleibt.

Der $\text{CH}^{(1)}(\text{N})$ -Gruppierung sollte danach eine CH_2 -Gruppe benachbart sein, das $\text{CH}^{(4)}(\text{O})\text{-H}$ -Atom sollte mit zwei benachbarten olefinischen Protonen mit gleich grossen Kopplungskonstanten koppeln. Dies ist für Struktur **9** und nicht für **13** der Fall. Entkopplung des Signals des $\text{CH}^{(1)}(\text{N})\text{-H}$ -Atoms (B) im 220 MHz-Spektrum vereinfacht das Quartett bei 6.6 ppm zum Dublett, während der übrige Olefinbereich des Spektrums unverändert bleibt. Der $\text{CH}^{(1)}(\text{N})$ -Gruppe ist also eine Doppelbindung benachbart. Wir schliessen aus diesen Daten, dass den "Gruppe I"-Verbindungen die Struktur der [2+4]-Cycloaddukte **9** zukommt.

Cycloheptatrien (14)

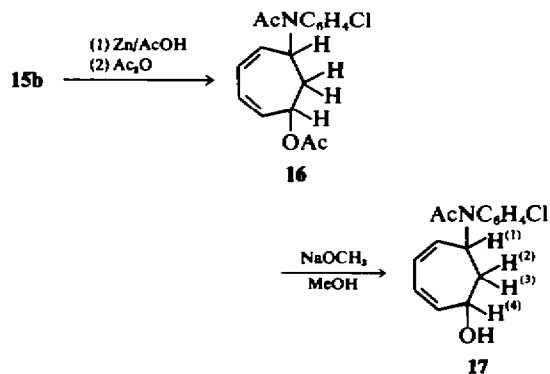
Die Addition von Nitrosobenzol (**3a**) an **14** ist schon mehrmals untersucht worden. Wir hatten⁷ aufgrund von Abbaureaktionen festgestellt, dass sich das Addukt nicht von der valenzisomeren Norcaradienstruktur ableitet, die bei der Diels-Alder-Reaktion mit CC-Dienophilen in Reaktion tritt. Hutton und Waters^{8a} sowie Burns und Waters^{8b} hatten aus Spektren und dem chemischen Verhalten für die Produkte aus **3a** und **3b** mit **14** eine [2+6]-Cycloadduktstruktur **15** erschlossen. Da wir bei dem homologen **6** eine Abhängigkeit der Adduktstruktur von der Substitution des Nitrosobenzolderivats gefunden hatten, haben wir **14** mit dem Dinitroderivat **3d** sowie erneut mit **3b** umgesetzt und die Konstitution der Addukte bestimmt.

Die Hauptreaktion besteht in beiden Fällen in einer oxidativen Umwandlung von **14** in Benzaldehyd, als Reduktionsprodukte wurden p,p'-



Dichlorarozoxybenzol bzw. 2,4-Dinitrophenylhydroxylamin gefunden. Die Cycloaddition erfolgt nur im geringen Ausmass. Die Struktur der Cycloaddukte geht aus den NMR-Spektren (Tabelle 5) hervor. Die von Waters für **15b** getroffene Strukturzuordnung wird durch Doppelresonanzexperimente gesichert: Einstrahlen der Signale B bzw. C lässt das Methylengruppensignal A jeweils zu einem Dublett zusammenfallen ($J_{AC} = 4.5$ Hz; $J_{AB} = 2.5$ Hz). Einstrahlen der Resonanzfrequenz der olefinischen H-Atome, D, verändert dagegen A nicht. Dagegen werden hierbei die Signale B und C – wegen der verbleibenden Kopplung mit der CH_2 -Gruppe – zu Triplets vereinfacht. Die grosse Ähnlichkeit der NMR-Spektren von **15b** und **15c** spricht für die [2+6]-Cycloadduktstruktur auch für das Produkt aus **3d**.

Weiter erhärtet wird diese Struktur bei **15b** durch die reduktive Aufspaltung.



Behandlung von **15b** mit Zn-Staub in Eisessig und nachfolgende Acetylierung gaben den bis-acetylierten Aminoalkohol **16**, dessen NMR-

Tabelle 5. NMR-Spektren der Addukte **15** (in CDCl_3 , TMS als innerer Standard)

15a (8a)†	15b	15c	Zuordnung	Signalgruppe
2.1–2.6 (2H) Q	2.10–2.40 (2H) M	2.50–3.00 (2H) S	CH_2	A
4.2 (1H) br	4.00–4.32 (1H) M	4.35–4.75 (1H) M	$\text{CH}(\text{N})$	B
4.75 (1H) br	4.60–5.00 (1H) M	4.75–5.15 (1H) M	$\text{CH}(\text{O})$	C
6.0 (4H) S	5.70–6.40 (4H) S	5.50–6.20 (4H) S	CH=	D

†In CCl_4 .

S = Singulett, Q = Quartett, M = Multipllett.

Spektrum wegen Überlappung der Signale nicht zu Strukturaussagen herangezogen werden konnte. Entacetylierung von **16** mit Na-Methylat führte jedoch zu dem N-Acetylaminoalkohol **17**, dessen NMR-Spektren 3 Signalgruppen (ausser dem für Aromatenprotonen und der CH_3O -Gruppe typischen) aufwies: A 1.95–2.40 (2H) Multiplett (CH_2); B 4.50–4.95 (1H) breites Multiplett $\text{CH}(\text{OH})$; C 5.50–6.00 (5H) ($=\text{CH}$ und $\text{CH}(\text{N})$). Einstrahlung in die Resonanzfrequenzen B und C vereinfachte jeweils das Signal A zum Dublett ($J_{2,3/4}$ 6.5 Hz, $J_{1/2,3}$ 7.5 Hz), bei Einstrahlung von C fiel auch Signal B zum Triplet zusammen. Dies bestätigt die angegebene Struktur von **17** und damit indirekt auch die von **15b**.

DISKUSSION

Über die [2+6]-Cycloadditionen von cyclischen Trienen ist in der letzten Zeit mehrmals berichtet worden. Zum Teil wird dieser an sich Woodward-Hoffmann-thermisch verbotene Reaktionsverlauf auf die spezielle Struktur eines der Reaktionspartner zurückgeführt, so bei der Bildung von Bicyclo[4.2.1]-7,8-benzo-2,4-cyclonadien aus **14** und Dehydrobenzol (Reaktion aus der Form mit antibindenden Orbitalen,¹¹ auch die Isolierung des [2+6]-Cycloaddukts in geringer Menge neben dem normalen [2+4]-Addukt bei der Umsetzung von Tropon mit Dehydrobenzol (**12**) könnte analog erklärt werden. Bei der Reaktion von $^1\Delta_g$ -Singulett-Sauerstoff mit **14**¹³ wird primäre [2+6]-Cycloaddition zur Erklärung der Bildung eines Teils der Produkte angenommen, auch hier wird als möglicher Grund dafür das anomale Verhalten von $^1\Delta_g\text{-O}_2$ diskutiert. Andererseits wird für die Bildung der [2+6]-Cycloaddukte aus N-Äthoxycarbonylazipin mit Nitrosobenzol⁹ bzw. *trans*-Azodicarbonsäurediäthylester¹⁴ ein zweistufiger Mechanismus mit primären elektrophilen Angriff auf das Trien postuliert. Einen andersartigen Mehrstufenmechanismus diskutieren Bellus, Helferich und Weis^{3b} für die Bildung von wenig [2+6]-Cycloaddukten aus **14** und Acrylnitril bzw. Acrylsäuremethylester neben den Diels-Alder-Addukten des Norcaradiens: primär nicht-synchrone [2+2]-Cycloaddition, danach 1,5-sigmatrope Verschiebung, gegebenenfalls aus einem "bifunktionellen" Zwischenprodukt mit nur einer Verknüpfung zwischen den Addenden. Dieser Verlauf wird auch für die Reaktion von **14** mit N-Chlorsulfonylisocyanat angenommen,¹⁵ allerdings wird hier die "Fast-synchrone" primäre Bildung eines [2+6]-Cycloaddukts unter Beteiligung der CN-Bindung des Isocyanats nicht ausgeschlossen.

In dem von uns untersuchten Fall der Cycloaddition der **3** an Cyclooctatrien **6** bietet sich noch eine andere Annahme über den Mechanismus an: Bei der Diels-Alder-Reaktion der **3** ist allgemein die Geschwindigkeit stark von der

Art des Arylsubstituenten abhängig;¹⁶ für die Bildung von 9-Verbindungen sollte gelten $v(\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2) > v(\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2) > v(\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}) > v(\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5)$, für die Umwandlung **9** → **10** andererseits kann man aus Ergebnissen bei den Nitroderivaten die inverse Substituentenabhängigkeit extrapolieren. Falls [2+4]-Cycloaddukte **9** aus **3a** oder **3c** mit **6** entstehen, sollte ihre Bildung langsam, ihre Umwandlung in **10a** bzw. **10c** rasch verlaufen, so dass diese Verbindungen die isolierbaren Reaktionsprodukte darstellen. Diese Folge—primär "normale" [2+4]-Cycloaddition, danach Umwandlung der Addukte in [2+6]-Cycloadditionsprodukte, die als 1,3-sigmatrope Verschiebung bei heteroatomhaltigen Systemen erlaubt ist—halten wir für den wahrscheinlichsten Mechanismus der Bildung der **10**-Verbindungen.



Ein primär elektrophiler Angriff von **3** zu dem dipolaren Zwischenprodukt **18** und dessen Zusammenfall zu den **10** ist andererseits nicht auszuschliessen. Seine Geschwindigkeit sollte mit steigendem Acceptorcharakter der Arylsubstituenten stark zunehmen. Eine 9-Bildung aus **18** erscheint unwahrscheinlich, so dass die [2+4]- und die zweistufige [2+6]-Cycloaddition als Konkurrenzreaktionen verlaufen sollten. Dann müsste aber—wegen der Bildung der [2+4]-Cycloaddukte **9** bei den rasch reagierenden Nitronitrosobenzolen—die Substituentenabhängigkeit der (fast) synchronen Diels-Alder-Reaktion stärker sein als die des elektrophilen Angriffs, der zu **18** führt, wir werten dies als Argument gegen diese Möglichkeit für den Mechanismus. Bei der Umsetzung von Cycloheptatrien **14** mit **3** wurden in keinem Fall [2+4]-Cycloaddukte isoliert, daher ist nicht zu entscheiden, ob auch hier primär Diels-Alder-Reaktion und danach—rasch—Umlagerung in die [2+6]-Cycloaddukte eintritt. Ebenfalls ungeklärt bleibt zur Zeit der Grund für die starke Substituentenabhängigkeit der **9** → **10**-Umlagerung, weitere Untersuchungen sollen hier Klarheit schaffen.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit, Herrn Dr. Wendisch und Herrn Dr. Naegele, Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, sowie Herrn Dr. Brügel, BASF, Ludwigshafen, danken wir für die Aufnahmen von 100- und 220-MHz NMR-Spektren.

EXPERIMENTELLES

N-p-Nitrophenyl-7-oxa-8-aza-bicyclo [4.2.2] 9-decen (**4a**) aus 456 mg (0.003 Mol) **3b** und 648 mg (0.006 Mol) **1** (Sdp. 139–141°) in 60 ml Chloroform bei Zimmertem-

peratur, Reaktionsdauer 3 Tage. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels hinterbleibt ein gelborangefarbenes Öl, das an einer kürzeren Kieselgelsäule (Laufmittel CHCl_3) chromatographiert wird. Nach Kristallisation aus Äthanol werden 410 mg (53%) **4a**, hellgelbe Kristalle, Schmp. 130° , erhalten. ($\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$ (260.3) Ber: C, 64.60; H, 6.20; N, 16.76; Gef: C, 64.70; H, 6.36; N, 16.79%). Analog wurden dargestellt:

N-p-Chlorphenyl-7-oxa-8-aza-bicyclo[4.2.2]9-decen (**4b**), aus 2.82 g (0.02 Mol) **3c** und 2.16 g (0.02 Mol) **1** in 100 ml CHCl_3 , Reaktionsdauer 30 Tage bei Zimmertemperatur. Erhalten werden 2.10 g (42%) **4b**, Schmp. 103° (Äthanol). ($\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{ClNO}$ (249.7) Ber: C, 67.34; H, 6.46; N, 5.61; Gef: C, 67.07; H, 6.47; N, 5.62%). Als Nebenprodukt wurden 0.7 g p,p'-Dichlorazoxybenzol isoliert.

N-p-Nitrophenyl-7-oxa-8-aza-bicyclo[4.2.2]3,9-decadien (**5b**) aus 304 mg (0.002 Mol) **3b** und 212 mg (0.002 Mol) **2** (Darstellung nach Lit.⁶), (Sdp.₂₇ 47–49°) in 40 ml CHCl_3 , Reaktionszeit 15 Stunden. 260 mg (50%) hellgelbe Blättchen, Schmp. 127° (Äthanol). ($\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$ (258.3) Ber: C, 65.11; H, 5.46; N, 10.85; Gef: C, 64.81; H, 5.50; N, 10.80%).

N-2,4-Dinitrophenyl-7-oxa-8-aza-bicyclo[4.2.2]3,9-decadien (**5d**). Aus 1.97 g (0.01 Mol) **3d** und 1.06 g **2** in 200 ml CHCl_3 , Reaktionszeit 3 Tage. 1.75 g (58%) orangefarbene Kristalle, Schmp. 176 – 177° (Äthanol/Aceton 9:1). ($\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_5$ (303.3) Ber: C, 55.45; H, 4.32; N, 13.86; Gef: C, 55.55; H, 4.44; N, 13.92%).

N-p-Nitrophenyl-7-oxa-8-aza-bicyclo[4.2.2]4,9-decadien (**9a**) aus 1.52 g (0.01 Mol) **3b** und 1.06 g (0.01 Mol) isomerenfreiem **6** (dargestellt nach⁶) in 100 ml CHCl_3 , Reaktionszeit 3 Tage. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus Äthanol werden 1.40 g (54%) an kristallinem Rohprodukt gewonnen, das durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Laufmittel CHCl_3) gereinigt wird. Die ersten Fraktionen enthalten **10b**, vollständige Elution ergibt **9a**, das zuerst aus Äthanol (Lösung bei Raumtemperatur, Auskristallisieren bei -60°), dann aus CCl_4 (Lösung bei Raumtemperatur, Auskristallisieren bei -35°) umkristallisiert wird. 0.65 g (25%) gelbe Kristalle, Schmp. 114° . ($\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$ (258.3) Ber: C, 65.11; H, 5.46; N, 10.85; Gef: C, 65.29; H, 5.49; N, 10.90%).

Reaktionen des 6/7 (2)-Gemisches mit Nitrosobenzolen

Das 6/7-Valenzisomerengemisch wurde durch Reduktion von Cyclooctatetraen mit Zinkstaub/KOH in Gegenwart von PtCl_2 nach⁶ Umwandlung des grössten Teils des mitentstandenen **2** in **6** durch Kochen mit K-tert.-Butylat⁷ und Destillation (Sdp.₆₀ 66–70°) dargestellt. Es bestand nach gaschromatographischer Analyse aus 80–85% **6** und 15–20% **7**, **2** sollte – nach der Bildung seiner Addukte **5a** und **5c** zu urteilen – in geringer Menge im Gemisch vorhanden sein.

Reaktion mit **3a**. Zu 10.7 g (0.10 Mol) **3a**, gelöst in 250 ml Benzol, werden 10.6 g (0.11 Mol) 6/7-Gemisch gegeben, die Lösung bleibt 10 Tage bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss stehen und wird dann an Kieselgel (280 g, Säule 60×3 cm) mit Chloroform als beweglicher Phase chromatographiert, Tropfgeschwindigkeit 80 ml/h, Elutionsmittelmenge 6 l. Die Fraktionen werden durch Dünnschichtchromatographie (Kieselgel/Chloroform) auf Einheitlichkeit überprüft, Gemische werden an einer geringeren Menge Adsorbens rechromatographiert. Gesamtausbeute an Addukten 8.81 g (41%). Isoliert werden (in der untenstehenden Reihenfolge) die Frak-

tionen (a)–(d), die Ausbeuten beziehen sich auf das eingesetzte Isomereengemisch,

(a) 0.4 g Azoxybenzol (Schmp. 35°).

(b) 5.55 g (26%) N-Phenyl-7-oxa-8-aza-bicyclo[4.2.2]-2,4-decadien (**10a**), farblose Kristalle, Schmp. 37° (Äthanol) ($\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{NO}$ (213.2) Ber: C, 78.84; H, 7.09; N, 6.57; Gef: C, 78.55; H, 7.25; N, 6.83%).

(c) N-Phenyl-7-oxa-8-aza-bicyclo[4.2.2]3,9-decadien (**5a**), 110 mg (0.5%) farblose Kristalle, Schmp. 61° (Äthanol) (Gef: C, 78.89; H, 7.29; N, 6.71%).

(d) N-Phenyl-7-oxa-8-aza-tricyclo[4.2.2.0^{2,5}]9-decen (**8a**) 3.15 g (15%) farblose Kristalle, Schmp. 100° (Äthanol) (Gef: C, 78.82; H, 7.10; N, 6.93). Analog wurden die folgenden Umsetzungen durchgeföhrt:

Reaktion mit **3b**. Aus 3.04 g (0.02 Mol) **3b**, gelöst in 300 ml CHCl_3 , und 2.12 g (0.02 Mol) 6/7-Gemisch werden nach obigem Verfahren 0.15 g p,p'-Dinitroazoxybenzol und 3.4 g (66%) eines Adduktgemisches (gelbes Pulver, Schmp. 99–110° aus Methanol-Petroläther) erhalten. ($\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$ (258.3) Ber: C, 65.11; H, 5.46; N, 10.85; Gef: C, 65.10; H, 5.42; N, 11.62).

Eine Trennung dieses Gemisches durch Kristallisation aus verschiedenen Lösungsmitteln gelang nicht, verlustreiche Rechromatographie (260 g Kieselgel, Säule 70.2×5 cm, 4.5 l CHCl_3 , 60 ml/h) führte zur Isolierung eines reinen Isomeren. N-p-Nitrophenyl-7-oxa-8-aza-bicyclo[4.2.2]2,4-decadien (**10b**), gelbe, nadelförmige Kristalle, Schmp. 136° (Äthanol) (Gef: C, 64.60; H, 5.50; N, 10.86%).

Die übrigen Fraktionen waren nach Ausweis des NMR-Spektrums Gemische von **9a** und dem 8-Derivat. **10b** wurde auch durch sechsstündiges Kochen einer Lösung von 150 mg **9a** in 100 ml Äthanol am Rückfluss in quantitativer Ausbeute erhalten.

Reaktion mit **3c**. Aus 15.5 g (0.11 Mol) **3c** und 10.6 g (0.10 Mol) 6/7-Gemisch wurden isoliert:

(a) 3.2 g p,p'-Dichlorazoxybenzol.

(b) N-p-Chlorphenyl-7-oxa-8-aza-bicyclo[4.2.2]2,4-decadien (**10c**), farblose Kristalle, Schmp. 64° (Äthanol), 10.3 g (42%) ($\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{ClNO}$ (247.7) Ber: C, 67.88; H, 5.69; N, 5.65; Gef: C, 67.37; H, 5.89; N, 5.70%).

(c) N-p-Chlorphenyl-7-oxa-8-aza-bicyclo[4.2.2]3,9-decadien (**5c**), 200 mg (0.8%), farblose Kristalle, Schmp. 165° (Äthanol/Wasser 4:1) (Gef: C, 67.69; H, 5.58; N, 5.60%).

(d) N-p-Chlorphenyl-7-oxa-8-aza-tricyclo[4.2.2.0^{2,5}]9-decen (**8b**) 4.20 g (17%), farblose Kristalle, Schmp. 127° (Zers., Äthanol/Wasser 4:1) (Gef: C, 67.87; H, 5.78; N, 5.67%).

Reaktion mit **3d**. 1.97 g (0.01 Mol) **3d** werden in 100 ml CHCl_3 gelöst, auf 0° abgekühlt und 1.06 g (0.01 Mol) des 6/7-Gemisches zugegeben. Die Lösung bleibt 12 Stunden bei 0° , dann 7 Tage bei Raumtemperatur stehen. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand in heissem Methanol gelöst und filtriert. Aus dieser Lösung kristallisieren bei -20° N-2,4-Dinitrophenyl-7-oxa-8-aza-bicyclo[4.2.2]4,9-decadien (**9b**) 170 g (56%), orangefarbene Kristalle, Schmp. 135° (Zers.) ($\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_5$ (303.3) Ber: C, 55.45; H, 4.32; N, 13.86; Gef: C, 55.48; H, 4.37; N, 14.30%).

Aus der Mutterlauge wird durch dreimaliges Umkristallisieren aus Äthanol isoliert N-2,4-Dinitrophenyl-7-oxa-8-aza-tricyclo[4.2.2.0^{2,5}]9-decen (**8c**) 95 mg (3%), gelbe Kristalle, Schmp. 142° . (Gef: C, 55.56; H, 4.54; N, 14.15%).

Bei 30-stündigem Kochen einer Lösung von 300 mg **9b** in 200 ml Äthanol wird quantitativ N-2,4-Dinitro-

phenyl-7-oxa-8-aza-bicyclo[4.2.2]2,4-decadien (**10d**) erhalten, gelbe Nadeln, Schmp. 137° (Aethanol) (Gef: C, 55-87; H, 4-46; N, 13-68%).

N-p-Chlorphenyl-7-oxa-8-aza-bicyclo[4.2.1]-nonadien-(2,4) (**15b**) aus 70-5 g (0-5 Mol) **3b** in 800 ml Benzol und 23-0 g (0-25 Mol) **14** bei 0-5°. Die Lösung färbt sich bei 25 tägigem Stehen dunkelbraun. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert, der Rückstand in warmen Methanol aufgenommen und die Lösung abgekühlt, dabei fällt die Hauptmenge des vorhandenen p,p'-Dichlorazoxybenzols (23-0 g) aus. Nach Abdestillieren des Methanols aus dem Filtrat wird der Rückstand an Kieselgel (Merck, 0-2-0-5 mm) mit Chloroform chromatographiert. Erhalten werden in der Reihenfolge der Elution: p,p'-Dichlorazoxybenzol (Schmp. 157°, 5-5 g, Gesamtausbeute 59%); Benzaldehyd (1-08 g, 2,4-Dinitrophenylhydrazon, Schmp. 235°, 9-4%; **15**, farblose Nadeln aus Methanol, Schmp. 103°, Lit.⁸⁶ 100-101°) 7-6 g, 13% (C₁₃H₁₂ClNO, 239-7) Ber: C, 67-66; H, 5-14; N, 5-98; Gef: C, 67-33; H, 5-18; N, 6-08%).

Analoge Durchführung der Reaktion in CH₂Cl₂, Aether, Aceton, Pyridin, Aethanol bzw. Methanol bei 20° oder 0-5° brachte ähnliche Resultate, die Ausbeute an **15b** lag zwischen 5-13%.

N-2,4-Dinitrophenyl-7-oxa-8-aza-bicyclo[4.2.1]2,9-nonadien (**15c**) aus 0-92 g (0-01 Mol) **11** und 1-97 g (0-01 Mol) **3d** in 400 ml CHCl₃ bei Raumtemperatur. Beim achttägigen Stehen fallen 0-7 g (37%) 2,4-Dinitrophenylhydroxylamin aus, das durch sein IR-Spektrum identifiziert wird. Das Filtrat wird nach Einengen an Kieselgel (Elutionsmittel CHCl₃) chromatographiert. Aus den ersten Fraktionen wird Benzaldehyd (0-25 g, 23%) isoliert, aus den folgenden 150 mg (5%) **15c**, Schmp. 142° (Aethanol) (C₁₃H₁₁N₂O₅, 289-2) Ber: C, 53-98; H, 3-83; N, 14-53; Gef: C, 53-50; H, 4-09; N, 14-43).

1-Acetoxy-3-[N-acetyl-N-p-chlorphenylamino]-4,6-cycloheptadien (**16**). Zu 4-67 g (0-02 Mol) **15b**, in je 40 ml Eisessig und Benzol gelöst, werden im Verlauf von 3 Stunden 11 g Zn-Staub (Aktivierung durch Zugabe von 200 mg CuCl₂) unter Eiskühlung zugegeben. Das Reaktionsgemisch bleibt 15 Stunden stehen, danach werden die Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand im Soxhlett mit Methanol extrahiert und der Rückstand der Methanollösung mit 25 ml Acetanhydrid und 30 ml Pyridin erst bei Raumtemperatur, dann am Rückfluss behandelt. Nach Abdestillieren von Acetanhydrid und Pyridin wird der Rückstand in verdünnter H₂SO₄ aufgenommen und dreimal mit Chloroform extrahiert. Die

Chloroformlösung wird nach Einengen an Kieselgel chromatographiert, die letzten Fraktionen werden an neutralem Al₂O₃ (Merck, Aktivität I) mit Chloroform (Aceton (3:1) rechromatographiert. Dabei werden neben wenig p-Chloracetanilid (Schmp. 179-180°) 0-85 g (13%) **16**, Schmp. 99-100° (80 proz. Aethanol) erhalten. (C₁₇H₁₈ClNO₃, 319-8) Ber: C, 63-85; H, 3-67; N, 4-38; Gef: C, 64-53; H, 5-62; N, 4-23%).

3-[N-Acetyl-N-p-chlorphenylamino]-4,6-cycloheptadien-1-ol.¹⁷ 640 mg (2 mMol) **13** werden 2 Stunden in 20 ml einer 1 molaren NaOCH₃-Lösung in Methanol stehengelassen. Nach Neutralisieren mit konzentrierter HCl, Abfiltrieren des NaCl und Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand in Chloroform aufgenommen und mit MgSO₄ getrocknet. Nach Abdestillieren des CHCl₃ wird aus Hexan/Benzol umkristallisiert. 350 mg (63%) **17**. Schmp. 135°. (C₁₅H₁₆ClNO₂, 277-8) Ber: C, 64-86; H, 5-81; N, 5-04; Gef: C, 65-07; H, 5-80; N, 4-63%).

LITERATURVERZEICHNIS

- ¹XIV, vgl. G. Kresze, H. Bathelt, *Tetrahedron* **29**, 1043 (1973)
- ²Zusammenstellung ^aA. Onishchenko, *Diene Synthesis*, S. 370 ff. Israel Program for Scientific Transitions Jerusalem (1964) (Oldbourne Press, London); ^bJ. Sauer, *Angew. Chem.* **78**, 233 (1966)
- ^{3a}vgl. H. Ishitobi et al., *Bull. Soc. Chem. Japan* **44**, 2993 (1971); ^bD. Bellus, G. Helferich, C. D. Weis, *Helv. chim. Acta* **54**, 463 (1971)
- ⁴B. T. Gillis, J. D. Hagarty, *J. Org. Chem.* **32**, 330 (1967)
- ⁵J. Hamer, M. Ahmad, R. E. Holliday, *Ibid.* **28**, 3034 (1963)
- ⁶W. O. Jones, *J. Chem. Soc.* 1808 (1954)
- ⁷A. C. Cope et al., *J. Am. chem. Soc.* **74**, 4867 (1952)
- ^{8a}J. Hutton, W. A. Waters, *Chem. Commun.* 634 (1966); ^bP. Burns, W. A. Waters, *J. Chem. Soc. (C)* 27 (1969)
- ⁹W. S. Murphy, J. McCarthy, *Chem. Commun.* 1155 (1968)
- ¹⁰G. Kresze, G. Schulz, *Tetrahedron* **12**, 7 (1961)
- ¹¹I. Tabushi et al., *Tetrahedron Letters* 1093 (1971)
- ¹²T. Miwa, M. Kato, T. Tamano, *Ibid.* 1761 (1969)
- ¹³A. S. Kende, J. Y.-C. Chu, *Ibid.* 4837 (1970)
- ¹⁴W. S. Murphy, J. P. McCarthy, *Chem. Commun.* 1129 (1970)
- ¹⁵E. J. Moriconi et al., *Tetrahedron Letters* 5325 (1969)
- ¹⁶G. Kresze et al., *Tetrahedron* **20**, 1605 (1964)