

Cycloadditionen von 6-Oxo-1,3,4-oxadiazinen (4,5-Diaza- α -pyronen), 3¹⁾

Reaktionen von 6-Oxo-2,5-diaryl-1,3,4-oxadiazinen mit Alkenen

Manfred Christl*^a, Ulrike Lanzendörfer²⁾^a, Joachim Hegmann^a, Karl Peters^b, Eva-Maria Peters^b und Hans Georg von Schnering^b

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

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung^b,
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

Eingegangen am 13. August 1984

Das bekannte 6-Oxo-2,5-diphenyl-6*H*-1,3,4-oxadiazin (**1a**) und die neuen 2,5-Diaryl-derivate **1b–g** lagern Alkene an, und es entstehen stickstofffreie Produkte. Im Falle von Cyclopropenen und Cyclobuten bilden sich die α,β -ungesättigten Siebenring-Enollactone **42–45** bzw. das α,β -ungesättigte Achtring-Enollacton **47**. **42a** und **d** erleiden an basischem Aluminiumoxid die H-Verschiebung zu den β,γ -ungesättigten Siebenring-Enollactonen **46a** bzw. **d**. Bei weiteren Olefinen wurden die γ -Ketoketene des Typs **33** als Zwischenprodukte nachgewiesen oder sind aufgrund der Konstitution der Endprodukte wahrscheinlich. Aus **1a** werden mit Norbornen, Norbornadien, Cyclopenten, *trans*-Cycloocten und Styrol die Sechsring-Enollactone **10**, **13**, **15**, **19** bzw. **21** und **22** erhalten. **10** isomerisiert mit Kalium-*tert*-butoxid zu **34**, und die Methanolyse dieser Enollactone erbringt die diastereomeren Methylester **12** bzw. **35**. Das γ -Ketoketen **16** aus *trans*-Cycloocten nimmt schneller Wasser und Methanol zu **17** bzw. **18** auf als es zum Enollacton **19** cyclisiert. *cis,trans*-1,5-Cyclooctadien erbringt über die Stufe des nachgewiesenen γ -Ketoketens **40** in einer intramolekularen [2 + 2]-Cycloaddition den Tricyclus **41**. Tetracyclische Verbindungen des Typs **4** gehen aus der Umsetzung von Benzvalen (**2**) mit **1** hervor. Durch Röntgenstrukturanalysen wurden Konstitution und Konfiguration von **10**, **19** und **41** aufgeklärt.

Cycloadditions of 6-Oxo-1,3,4-oxadiazines (4,5-Diaza- α -pyrones), 3¹⁾

Reactions of 6-Oxo-2,5-diaryl-1,3,4-oxadiazines with Alkenes

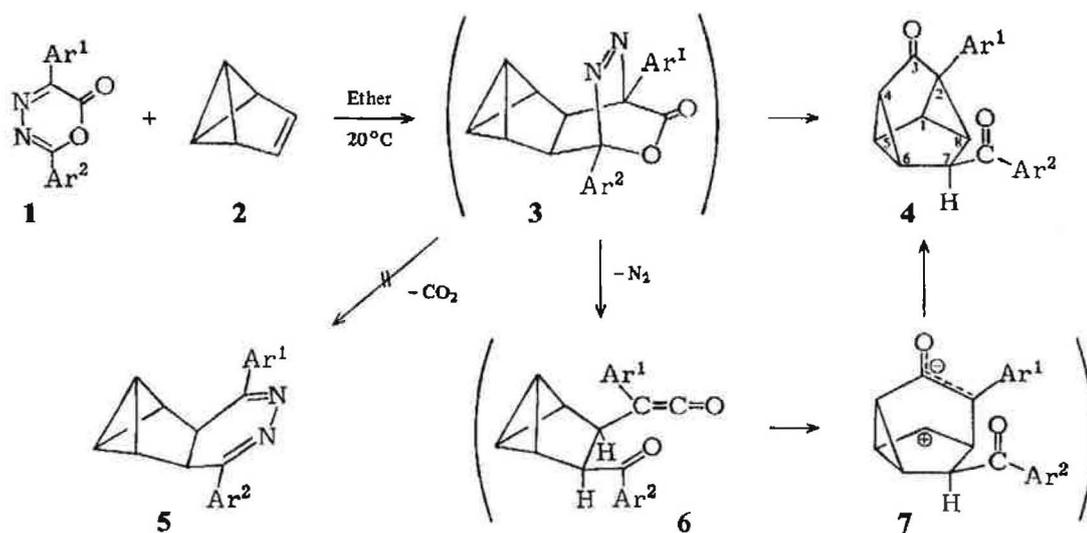
Cycloaddition of the known 6-oxo-2,5-diphenyl-6*H*-1,3,4-oxadiazine (**1a**) and the new 2,5-diaryl derivatives **1b–g** with various alkenes yield nitrogen free products. Using cyclopropenes and cyclobutene, α,β -unsaturated seven-membered enollactones **42–45** and the α,β -unsaturated eight-membered enollactone **47** are formed, respectively. In the presence of basic aluminium oxide **42a** and **d** undergo a hydrogen migration to form the β,γ -unsaturated enollactones **46a** and **d**, respectively. With other alkenes, γ -ketoketenes **33** have been observed, or are assumed to be intermediates, based on the structure of the isolated products. The six-membered enollactones **10**, **13**, **15**, **19**, and **21** and **22** have been obtained with norbornene, norbornadiene, cyclopentene, *trans*-cyclooctene, and styrene. Compound **10** isomerizes to **34** on treatment with potassium *tert*-butoxide. The methanolyse of these enollactones result in the formation of the diastereomeric methyl esters **12** and **35**. The γ -ketoketene **16** formed from *trans*-cyclooctene gives acid **17** and ester **18** with water and

methanol, respectively. These reactions are faster than the cyclization to enollactone 19. From *cis,trans*-1,5-cyclooctadiene the more short-lived γ -ketoketene 40 is formed, which undergoes intramolecular [2 + 2] cycloaddition, giving rise to the tricyclic cyclobutanone derivative 41. Tetracyclic products of type 4 are generated from benzvalene (2) and 1. The structures and configurations of compounds 10, 19, and 41 have been determined by means of X-ray analyses.

Steglich et al.³⁾ berichteten kürzlich über die Synthese des 6-Oxo-2,5-diphenyl-6*H*-1,3,4-oxadiazins (1a) und dessen Diels-Alder-Additionen an 1-(Diethylamino)propin und Dehydrobenzol. Die Primäraddukte sind nicht beobachtbar; sie eliminieren elementaren Stickstoff im Sinne einer Retro-Diels-Alder-Reaktion und gehen dabei in 4-(Diethylamino)-5-methyl-3,6-diphenyl- α -pyron bzw. 3,6-Diphenylbenzo- α -pyron über. Weil letztere Substanz unmittelbar ein weiteres Molekül Dehydrobenzol aufnimmt und nach Kohlendioxidabspaltung 9,10-Diphenylanthracen liefert, dürfte sie ein reaktiveres Dien sein als 1a. Sauer et al.⁴⁾ haben die Kinetik der Addition von Cyclooctin an 1a und einige seiner substituierten Derivate (siehe Abschnitt B) gemessen und gezeigt, daß die Logarithmen der Geschwindigkeitskonstanten mit dem elektrochemisch ermittelten Reduktionspotential der 6-Oxo-1,3,4-oxadiazine korrelieren. Reaktionen von Olefinen mit 1a waren nicht bekannt.

A. Benzvalen

In Diels-Alder-Additionen mit inversem Elektronenbedarf erwies sich Benzvalen (2) als recht reaktiv^{5, 6)}, so daß wir es als geeigneten Partner für 1a ansahen. Vom nicht beobachtbaren Primäraddukt 3a erwarteten wir als Folgeschritt die bei α -Pyron-Diels-Alder-Addukten übliche Kohlendioxid-Eliminierung^{6, 7)} mit der Bildung von 5a, das bei der Anlagerung von 2 an 3,6-Diphenyl-1,2,4,5-tetrazin über eine zu 3a verwandte Zwischenstufe entsteht⁵⁾. Tatsächlich isolierten wir aus der Reaktion von 1a mit 2 in Ether bei 20°C nicht 5a, sondern das stickstofffreie



	a	b	g
Ar ¹	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
Ar ²	C ₆ H ₅	4-NO ₂ C ₆ H ₄	4-Pyridyl

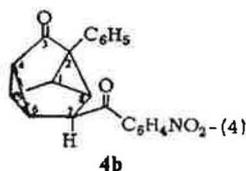
Produkt **4a** mit 75% Ausbeute. Analog entstanden aus 6-Oxo-2-(4-nitrophenyl)-(**1b**) und 6-Oxo-2-(4-pyridinyl)-5-phenyl-1,3,4-oxadiazin (**1g**) (siehe Abschnitt B) die Tetracyclen **4b** bzw. **g** mit 79 bzw. 75% Ausbeute.

Im IR-Spektrum von **4a** sprechen intensive Absorptionen bei 1700 und 1670 cm^{-1} für die unterschiedlichen Carbonylfunktionen. Das Hauptfragment im Massenspektrum erscheint bei $m/e = 105$ und belegt die Gegenwart einer Benzoylgruppe. Aus dem protonengekoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum leiteten wir die Struktur von **4a** ab. Fünf der sechs Methingruppen wurden aufgrund von ^{13}C -H-Kopplungskonstanten von 173–185 Hz als Glieder von Dreiringen identifiziert, während die sechste mit 131 Hz durchaus in einen Fünfring paßt.

Die 90-MHz- ^1H -NMR-Spektren von **4a, b** und **g** sind bezüglich der Banden der nicht-aromatischen Protonen nahezu deckungsgleich und bestehen aus vier Ein-Protonen-Signalen und einem Zwei-Protonen-Multipllett. Von **4b** liegt ein 400-MHz- ^1H -NMR-Spektrum vor, das es gestattet, alle Parameter nach erster Ordnung zu entnehmen (Tab. 1). Wegen seiner Tieffeldlage, die auf die 4-Nitrobenzoylgruppe zurückgehen dürfte, ordnen wir das Signal bei $\delta = 4.59$ 7-H zu. Die Triplettaufspaltung folgt aus der Position von 7-H in der Symmetrieebene des Ringgerüsts. Daß wegen des 2-Substituenten 6- und 8-H nicht mehr enantiotop, sondern nur noch diastereotop sind, beeinflußt ihre Kopplungen zu 7-H nicht. Bei **4a** wurde 7-H ($\delta = 4.58$) entkoppelt. Vereinfachungen der Feinstrukturen stellten sich nur im Zwei-Protonen-Multipllett bei 2.06–2.40 ein, das damit von 6- und 8-H stammen muß. Setzt man die Zuordnung von 7-H voraus, dann ergibt sich die Konnektivität aller C–H-Gruppen im Sinne der Formel **4** zwangsläufig.

Tab. 1. ^1H -NMR-Chemische Verschiebungen (δ -Werte, kursiv, Diagonalelemente) und Kopplungskonstanten (Absolutwerte in Hz, Nichtdiagonalelemente) von *endo*-7-(4-Nitrobenzoyl)-2-phenyltetracyclo[3.3.0.0^{2,8}.0^{4,6}]octan-3-on (**4b**) in CDCl_3 mit Tetramethylsilan als internem Standard. Leere Stellen bedeuten $J < 0.6$ Hz

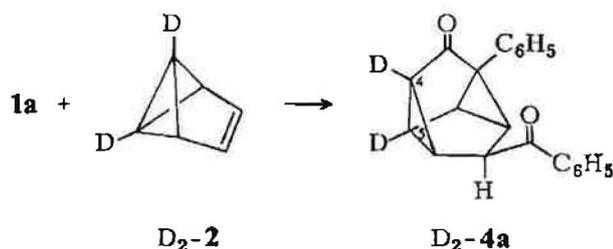
	1-H	4-H	5-H	6-H	7-H	8-H
1-H	2.94		4.8			6.0
4-H		1.99	5.8	9.0		
5-H			2.68	5.7		
6-H				2.25	4.1	3.0
7-H					4.59	4.1
8-H						2.35



Weitere Signale: 7.34 (m, C_6H_5), 8.25 und 8.41 (AA'BB'-Spektrum $4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$)

Folgender Mechanismus drängte sich auf: Das Diels-Alder-Addukt **3** eliminiert elementaren Stickstoff und liefert das Ketenderivat **6**. Als Elektrophil greift die Ketenfunktion das nucleophile Bicyclo[1.1.0]butan-System an, woraus in einer [2 + 2]-Cycloaddition der CC-Doppelbindung an eine Cyclopropanbindung das Cyclopentanonderivat **4** hervorgeht, eventuell über die zwitterionische Zwischenstufe **7**, in der sowohl die negative als auch positive Ladung in Form eines Enolat-Ions bzw. eines Cyclopropylcarbinyl-Kations perfekt stabilisiert sind.

Die Reaktion von 1,6-dideutertem Benzvalen (D_2 -**2**) mit **1a** lieferte im Einklang mit diesem Mechanismus das Produkt D_2 -**4a** mit den Deuteriumatomen in den Positionen 4 und 5.

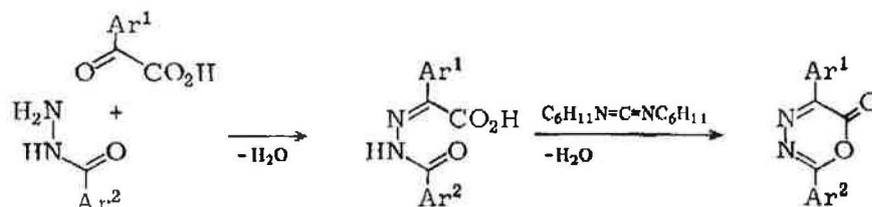


Der große Vorzug der Stickstoff- gegenüber der Kohlendioxid-Eliminierung aus **3** könnte thermodynamische Ursachen haben. Ermittelt man den jeweiligen Bindungsenergiegewinn für die Übergänge $3 \rightarrow 5 + \text{CO}_2$ und $3 \rightarrow 6 + \text{N}_2$, so erlauben die Werte von ca. 11 bzw. 49 kcal/mol eine klare Aussage zugunsten der letzteren Reaktion. Ausschlaggebend ist die große Bindungsenergie des Stickstoffmoleküls, die sich offenbar schon im Übergangszustand deutlich ausdrückt.

Die intramolekulare Addition der Ketenfunktion an das Bicyclo[1.1.0]butan-System in **6** muß ein sehr rascher Prozeß sein, denn zu keinem Zeitpunkt war im IR-Spektrum der Reaktionslösung eine Bande im Ketenbereich beobachtbar. Auch als man die Umsetzung von **1a** mit **2** in Gegenwart von Methanol ausführte, änderte sich am Ablauf nichts. Die intermolekulare Methanoladdition an die Ketenfunktion kann nicht mit der intramolekularen Cycloaddition konkurrieren.

B. Synthese von 6-Oxo-2,5-diaryl-6H-1,3,4-oxadiazinen

Unsere erste Mitteilung^{1a)} über Olefinadditionen an **1a** legte auch die Reaktionsträgheit dieses Heterocyclus dar, weshalb wir versuchten, durch Substituentenvariation eine Verbesserung herbeizuführen. Ein beachtlicher Fortschritt wurde mit 6-Oxo-5-phenyl-1,3,4-oxadiazin-2-carbonsäure-methylester erzielt⁸⁾. Wie aber die Umsetzungen von **2** mit **1b** und **1g** qualitativ durch die Reaktionszeiten zeigen, bieten die hier untersuchten substituierten Diphenylderivate bzw. der Phenylpyridylabkömmling gegenüber **1a** so gut wie keine Vorteile. Mit Cyclooctin reagiert **1c** ca. dreimal so schnell wie **1a**; bei **1d** und **e** ist die Geschwindigkeit im Vergleich zu **1a** auf die Hälfte bzw. drei Viertel verzögert⁴⁾.

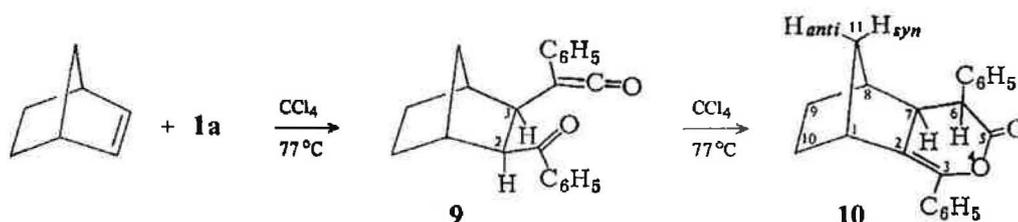


Ar ¹	Ar ²		
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	8a	1a
C ₆ H ₅	4-NO ₂ C ₆ H ₄	8b	1b
4-NO ₂ C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	8c	1c
C ₆ H ₅	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	8d	1d
4-CH ₃ OC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	8e	1e
4-CH ₃ OC ₆ H ₄	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	8f	1f
C ₆ H ₅	4-Pyridyl	8g	1g

Die Darstellung der neuen Verbindungen **1** erfolgte nach dem Verfahren von Steglich et al.³⁾ für die Diphenylverbindung **1a**. Dementsprechend gingen wir von Phenylglyoxylsäure sowie ihrem 4-Nitro- und 4-Methoxyderivat aus und kondensierten sie in wäßrigem Medium mit Aren-carbonsäurehydraziden zu den Hydrazone **8**. Deren Cyclisierung zu den 6-Oxo-2,5-diaryl-6*H*-1,3,4-oxadiazinen **1** wurde mit Hilfe von Dicyclohexylcarbodiimid erreicht. Über Ausbeuten und Eigenschaften von **1** und **8** informieren die Tabellen 8 und 9 im exp. Teil.

C. Norbornen, Norbornadien, Cyclopenten, *trans*-Cycloocten und Styrol

Um den in Abschnitt A diskutierten Mechanismus zu erhärten, brachten wir **1a** mit Olefinen zur Reaktion, deren σ -Systeme im Gegensatz zu dem des Benzvalens gegenüber einer Ketenfunktion inert sein müßten. Norbornen wurde in siedendem Tetrachlormethan umgesetzt. Schon nach wenigen Minuten zeigte das IR-Spektrum der Reaktionslösung eine charakteristische Bande bei 2100 cm^{-1} , die wir **9** zuordnen. Nach sieben Stunden hatte diese Absorption die maximale Intensität erreicht; daneben war die der Benzoylgruppe zuzuweisende Bande bei 1680 cm^{-1} zu erkennen. Weiteres Erhitzen führte zur Abnahme der Intensität dieser Absorptionen. Nach zehn Stunden waren sie vollständig einer starken Bande bei 1773 cm^{-1} gewichen, die von dem mit 35% Ausbeute isolierten Enollacton **10** stammt.

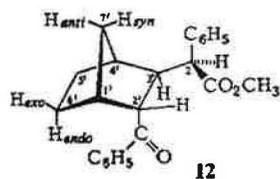


Konstitution und Konfiguration von **10** sind durch eine Röntgenstrukturanalyse bewiesen (vgl. Abschnitt H). Die Konfiguration an C-6 folgt auch aus der chemischen Verschiebung von 11-H_{syn} ($\delta = 0.24$), das durch die eng benachbarte Phenylgruppe an C-6 abgeschirmt wird. Die Zuordnung der 11-H_{syn} - und 11-H_{anti} -Signale basiert auf deren Linienbreite. Neben der geminalen Kopplung von 10 Hz verfügen die beiden Protonen über Wechselwirkungen zu 1-H, 8-H und den *endo*-orientierten Protonen am Norbornanskelett, zu denen ein W-förmiger Bindungsweg⁹⁾ besteht. Wir ordnen daher 11-H_{syn} , das verglichen mit 11-H_{anti} eine Fernkopplung mehr aufweisen sollte, das breitere Signal zu. Im 400-MHz- ^1H -NMR-Spektrum des Rohprodukts sind die Banden des Stereoisomeren **34** nicht erkennbar, wobei die Nachweisgrenze bei ca. 1%, bezogen auf **10**, liegt.

Um die Bildung von **10** zu verhindern, ließen wir Methanol auf das Ketenderivat **9** einwirken. Allerdings kann Methanol bei der Umsetzung von Norbornen mit **1a** nicht von vornherein zugefügt werden, da bei der notwendigen Temperatur von 77°C **1a** rasch der Methanolyse zum Methylester von **8a** unterliegt. Daher versetzten wir das Reaktionsgemisch mit Methanol, als das IR-Spektrum die maximale Konzentration von **9** anzeigte. Mit geringer Ausbeute wurden Kri-

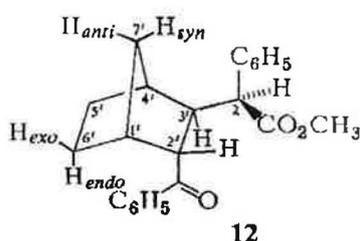
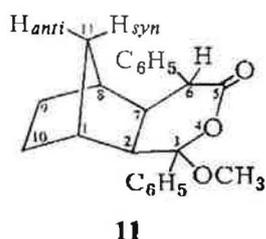
Tab. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Chemische Verschiebungen (δ -Werte, kursiv, Diagonalelemente) und Kopplungskonstanten (Absolutwerte in Hz, Nichtdiagonalelemente) von **12** in C_6D_6 mit Tetramethylsilan als internem Standard. Leere Stellen bedeuten $J < 1.0$ Hz

	1'-H	2'-H	3'-H	4'-H	5'-H _{exo}	5'-H _{endo}	6'-H _{exo}	6'-H _{endo}	7'-H _{syn}	7'-H _{anti}	2-H
1'-H	2.22	4.2					4.8		1.8	1.5	
2'-H		3.12	5.0				1.5				
3'-H			3.62							1.4	12.3
4'-H				2.28	4.4				1.8	1.5	
5'-H _{exo}					1.49	12.2	12.3	4.4			
5'-H _{endo}						1.77	4.8	9.0	2.3		
6'-H _{exo}							1.06	12.7			
6'-H _{endo}								1.37	2.0		
7'-H _{syn}									1.60	10.0	
7'-H _{anti}										1.16	
2-H											3.44



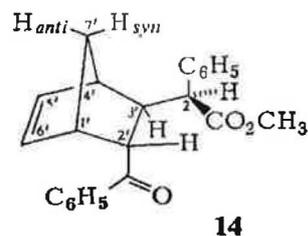
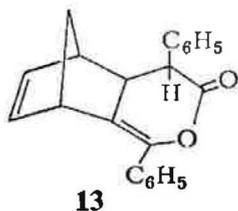
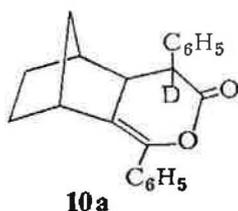
Weitere Signale: 3.27 (s; OCH_3), 6.73 (1 *p*-H), 6.90 (2 *m*-H), 6.92 (2 *m*-H), 7.00 (1 *p*-H), 7.38 (2 *o*-H), 7.55 (2 *o*-H)

stalle isoliert, die zu 20% aus **10** und zu 80% wahrscheinlich aus dem Halbacetallacton **11** bestanden, dessen Konfiguration an den Zentren 3 und 6 unbekannt ist. In der Mutterlauge wurde nicht nach einem Methylester gesucht. Offenbar lagert sich Methanol rasch an die Benzoylgruppe von **9** an, und die Hydroxylgruppe des resultierenden Halbacetals reagiert mit der Ketenfunktion zu **11**. Der Methylester **12** geht zu 71% aus der säurekatalysierten Methanolyse des Enolactons **10** hervor. Kopplungskonstanten von charakteristischer Größe belegen die Konfiguration von **12** (vgl. das Diastereomere **35**). Man ermittelte $J_{1',2'} = 4.2$, $J_{2',6'_{exo}} = 1.5$ und $J_{3',7'_{anti}} = 1.4$ Hz, während die entsprechenden Werte des jeweils anderen Protons an C-3' bzw. C-2' nicht aufgelöst sind, was die *exo*-Anordnung von 2'-H und die *endo*-Anordnung von 3'-H stützt. Tab. 2 enthält sämtliche Parameter.



Die *endo*-Position der Benzoylgruppe in **12** könnte ihren Grund in einem thermodynamischen Reaktionsabschluß der Methanolyse von **10** haben, da ja die als Katalysator verwendete Säure die Keto-Enol-Tautomerisierung beschleunigt und die *trans*-Anordnung der Substituenten an C-2' und C-3' vermutlich die energetisch günstigere ist. Bei kinetischer Kontrolle müßte man annehmen, daß die Protonierung der Enolfunktion an C-2' in Übereinstimmung mit dem bevorzugten stereochemischen Verlauf von Reaktionen an Norbornan-Derivaten mit einem sp^2 -Zentrum an C-2^{10,11)} von der *exo*-Seite her erfolgt.

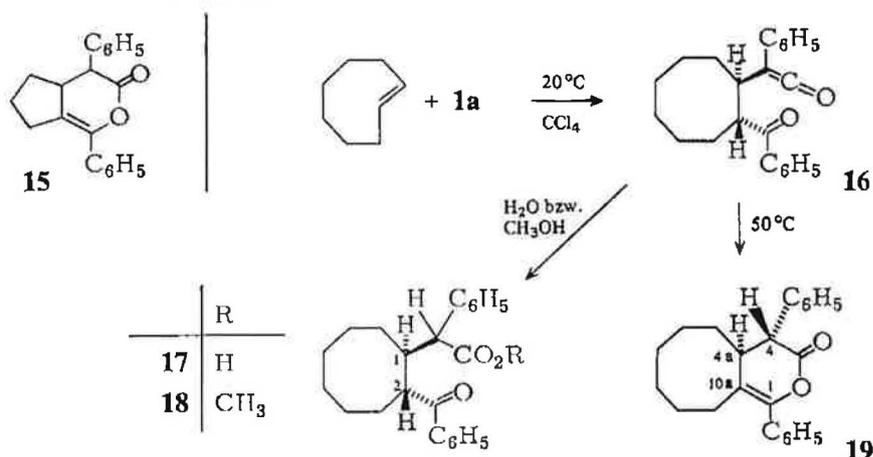
Hünig et al.¹²⁾ hatten kürzlich darüber berichtet, daß Diels-Alder-Additionen cyclischer Azine durch saure Katalysatoren wie Trifluoressigsäure beachtlich beschleunigt oder überhaupt erst ermöglicht werden. Tatsächlich verlief auch die Reaktion von **1a** mit Norbornen in Gegenwart von Trifluoressigsäure und ihrem Anhydrid schneller. Eine dem unkatalysierten Fall vergleichbare Geschwindigkeit erzielten wir schon bei 40°C. Dabei war eine Ketenzwischenstufe *nicht* beobachtbar, jedoch fiel als Produkt wieder **10** mit 22% Ausbeute an. Die Verwendung von Deuteriotrifluoressigsäure ergab **10a**, das die Markierung selektiv in 6-*endo*-Position trägt.



Wie Norbornen wurde auch Norbornadien von **1a** aufgenommen. Wieder beobachteten wir intermediär eine IR-Bande bei 2105 cm^{-1} , die einem zu **9** analo-

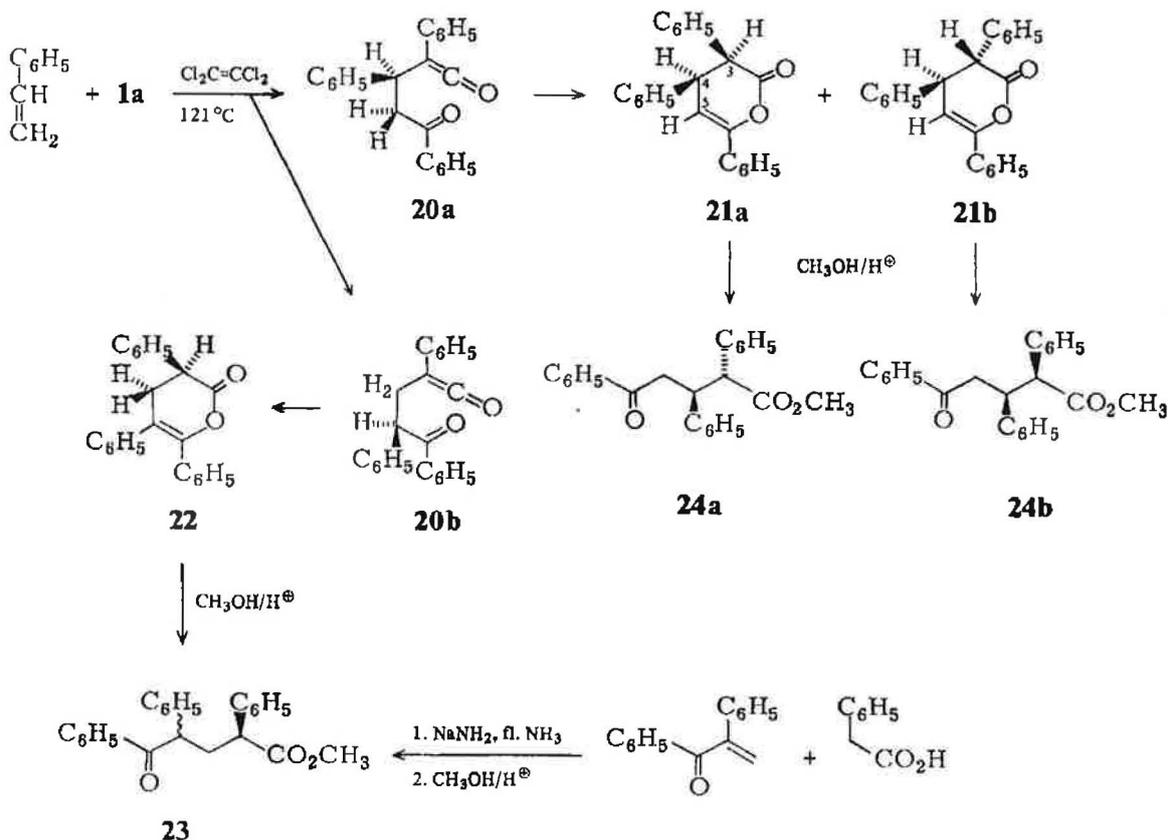
gen Keten-Derivat zuzuordnen ist, und schließlich fiel das Enollacton **13** mit 43% Ausbeute an. Dessen Methanolyse erbrachte **14**. Obwohl im Gegensatz zum Norbornenfall die Diastereomeren von **13** und **14** nicht vorliegen, dürften die angegebenen Konfigurationen sicher sein.

Cyclopenten konnte nur noch unter energischen Bedingungen an **1a** addiert werden. Nach zehn Tagen bei 100°C kamen wir mit 4% Ausbeute zu **15**. Trifluoressigsäure/Trifluoressigsäureanhydrid beschleunigten die Reaktion etwas, und nach drei Tagen bei 77°C wurde **15** mit 17% Ausbeute isoliert. Die Konstitution stützt sich auf die charakteristische IR-Bande bei 1754 cm^{-1} , die auf das Enollacton-Strukturelement zurückgeht.



cis-Cycloocten erwies sich als inert gegenüber **1a**, jedoch lagerte sich *trans*-Cycloocten aufgrund der Spannungsenergie seiner Doppelbindung schon bei 20°C an. In Tetrachlormethan war die Reaktion nach drei Stunden beendet, wie das IR-Spektrum aufgrund der Intensität einer Bande bei 2090 cm^{-1} , die der Ketenfunktion von **16** zugeordnet werden muß, anzeigte. Bei 20°C ging **16** auf Zusatz von Wasser in die Carbonsäure **17** über. Die *trans*-Anordnung der Substituenten am Achtring ist auf der Basis der *trans*-Doppelbindung des eingesetzten Dienophils plausibel. Dagegen kennen wir die Konfiguration des Chiralitätszentrums der Seitenkette nicht. Es wurde auch nicht untersucht, ob das Diastereomere mit invertierter Konfiguration in der Seitenkette mitentsteht. Erwärmen der **16**-Lösung auf 50°C führte zur Cyclisierung zu **19**, dessen Konstitution und Konfiguration eine Röntgenstrukturanalyse beweist (Abschnitt H). Die Zwischenstufe **16** war nicht beobachtbar, als wir **1a** mit *trans*-Cycloocten unter Katalyse von Trifluoressigsäure/Trifluoressigsäureanhydrid zur Reaktion brachten. Bei 20°C bildete sich sofort **19**, das mit 16% Ausbeute isoliert wurde.

In Gegenwart von Methanol ging aus **1a** und *trans*-Cycloocten ein Ester vom Typ **18** mit unbekannter Konfiguration in der Seitenkette mit 67% Ausbeute hervor. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohprodukts enthält Hinweise auf eine erhebliche Menge einer zweiten Verbindung, bei der es sich um das Diastereomere mit invertierter Konfiguration in der Seitenkette handeln könnte. Dieses Ergebnis wäre nicht überraschend, weil für die Methanol- oder auch Wasseraddition an die Ketenfunktion von **16** kaum eine hohe Stereoselektivität erwartet werden darf. Durch alkalische Hydrolyse ging **18** in **17** über.

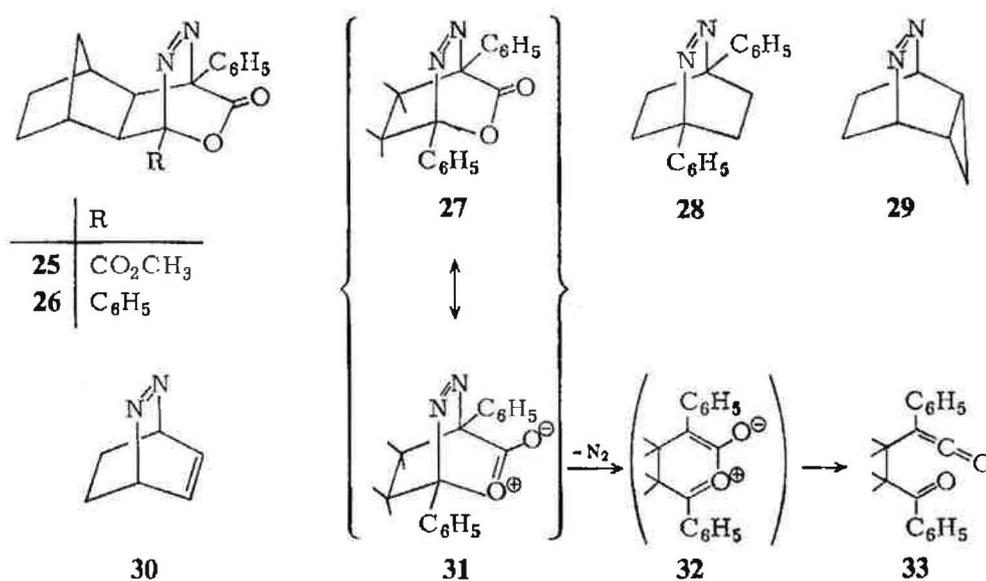


Die Addition von Styrol an **1a** bedurfte des Erhitzens auf 121°C , wobei intermediär anhand der IR-Bande bei 2100 cm^{-1} eine Ketenfunktion, wahrscheinlich die von **20a** und/oder **20b**, nachgewiesen wurde. Anhand der $^1\text{H-NMR}$ -Banden des Rohprodukts wurden die Enollactone **21a**, **21b** und **22** identifiziert. Ihr Mengenverhältnis ermittelte man zu 2.1 : 2.1 : 1.0 und die Ausbeute zu 76%. Das schwerlösliche **21a** fiel aus und wurde mit 19% Ausbeute isoliert. Aus der Mutterlauge wurden 5% kristallines **21b** erhalten. Die säurekatalysierte Methanolyse wandelte **21a** und **b** in die δ -Oxo-2,3,5-triphenylpentansäure-methylester **24a** bzw. **b** um, während aus **22** die diastereomeren δ -Oxo-2,4,5-triphenylpentansäure-methylester **23** hervorgingen. Die Schmelzpunkte von **21a,b** und **24a,b** stimmten mit denen der authentischen Verbindungen überein, die auf anderem Wege bereitet worden waren¹³⁾. Die unabhängig, nämlich durch Behandlung von 1,2-Diphenyl-2-propen-1-on und Phenylelessigsäure mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak, dargestellten **23**-Isomeren waren aufgrund ihrer $^1\text{H-NMR}$ -Spektren identisch mit jenen aus **22**.

D. Mechanismus der Stickstoff-Eliminierung aus den Primäraddukten und der Enollactonbildung aus den Keten-Zwischenstufen

Bei der Umsetzung von Norbornen mit 6-Oxo-5-phenyl-6*H*-1,3,4-oxadiazin-2-carbonsäure-methylester wurde ein Primäraddukt mit der wahrscheinlichen Konfiguration **25** isoliert. In Lösung eliminiert es jedoch schon bei 24°C mit einer Halbwertszeit von ca. einer Stunde Stickstoff, um das zu **9** analoge Ketenderivat hervorzubringen^{2, 8)}. Daher ist es plausibel, daß die bei allen oben beschriebenen

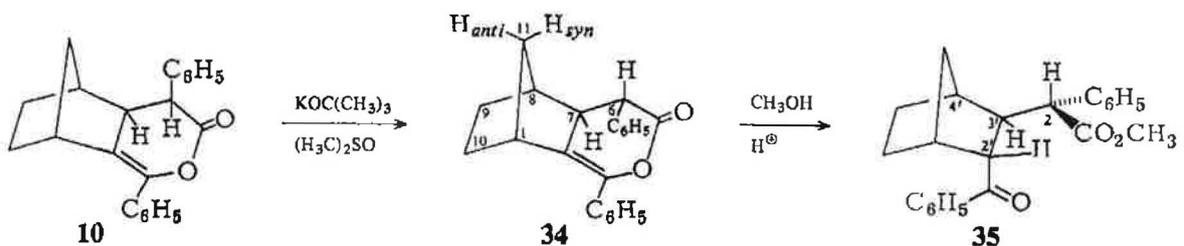
Olefinreaktionen mit **1a** zu vermutenden Diels-Alder-Addukte, z. B. **3** im Falle von Benzvalen oder **26** bei Norbornen, nicht beobachtbar sind. Warum unterliegen aber diese Derivate des 3-Oxo-1,4-diphenyl-2-oxa-5,6-diazabicyclo[2.2.2]oct-5-ens (**27**) und auch der Carbonsäureester **25** derart leicht der Stickstoffabspaltung? Die Phenylgruppen sind sicherlich nicht verantwortlich, denn **28** zerfällt erst bei 120°C mit $\Delta G^\bullet = 30.2 \text{ kcal/mol}^{14)}$. Ein zur Azofunktion *anti*-anellierter Cyclopropanring wie in **29** beschleunigt die Stickstoff-Eliminierung erheblich, wie $\Delta G^\ddagger = 21 \text{ kcal/mol}$ bei 25°C beweist¹⁵⁾. Hier wechselwirken die Walsh-Orbitale des Cyclopropanrings mit den beiden CN-Bindungen, so daß die bereits im Übergangszustand teilweise formierten CC-Doppelbindungen des 1,4-Cycloheptadien-Endprodukts die Stickstoffablösung erleichtern. **30** schließlich ist nicht bekannt, weil die p-Orbitale der CC- π -Bindung parallel zu den CN-Bindungen stehen und so die Stickstoff-Eliminierung im Sinne einer Diels-Alder-Cycloreversion schon bei sehr tiefen Temperaturen glatt abläuft¹⁶⁾.



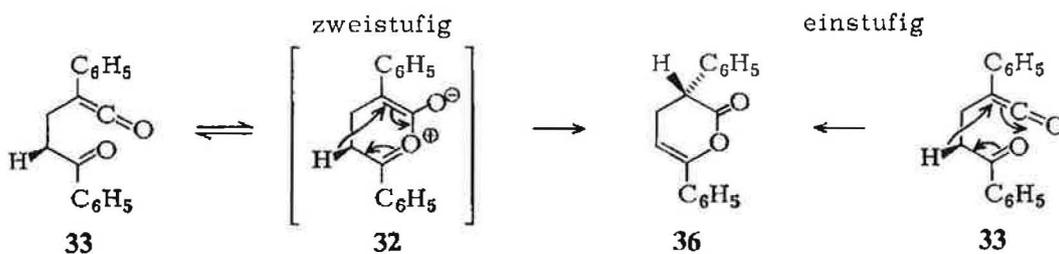
Dieser letztere Befund bietet den Schlüssel zum Verständnis des Verhaltens von **27**. In Esterfunktionen hat die formale CO-Einfachbindung partiellen Doppelbindungscharakter im Sinne von Formel **31**. Wie in **30** ist so die Voraussetzung für eine Retro-Diels-Alder-Reaktion gegeben, die zum Zwitterion **32** führen müßte. Dessen Ringöffnung ergibt zwanglos das γ -Ketoketen vom Typ **33**, z. B. **6**, **9**, **16**, **20a** und **20b**.

Die einheitliche Bildung des Enollactons **10** als Endprodukt der Umsetzung von Norbornen mit **1a** weckte unser Interesse am Mechanismus des Ringschlusses zu **10**. Unter der Annahme der *exo*-Orientierung bei der einleitenden Diels-Alder-Addition sollten in **9** die H-Atome der Positionen 2 und 3 die *endo*-Stellungen besetzen. Die H-Wanderung beim Übergang zu **10** verläuft demnach suprafacial. Daß **10** das Ergebnis eines kinetisch kontrollierten Reaktionsabschlusses ist, folgt aus seiner Isomerisierung unter der Einwirkung von Kalium-*tert*-butoxid in Dimethylsulfoxid zur Verbindung **34** mit *endo*-ständiger Phenylgruppe. Verglichen mit dem von **10** weist das ¹H-NMR-Spektrum von **34** starke Veränderungen auf.

Mit $\delta = 1.74$ und 1.40 absorbieren die beiden 11-H um 1.50 bzw. 0.55 ppm bei tieferem Feld als jene in **10**, weil die Abschirmung durch die Phenylgruppe fehlt. Die Kopplungskonstante $J_{6,7} = 14.3$ Hz weist auf eine antiperiplanare Anordnung der betreffenden H-Atome hin, während in **10** $J_{6,7}$ mit 7.0 Hz auf einen Interplanarwinkel von ca. 30° schließen läßt. Aus **34** durch säurekatalysierte Methanolyse hergestellt, zeigt der Methylester **35** $^1\text{H-NMR}$ -Parameter, die denen des Diastereomeren **12** sehr ähnlich sind. Der Befund, daß $J_{2,3'}$ mit 12.3 (**12**) und 11.7 Hz (**35**) fast gleich groß ausfallen, spricht für eine nahezu antiperiplanare Orientierung dieser H-Atome in beiden Verbindungen. In der Phenyllessigsäuremethylester-Seitenkette haben Phenyl- und Methylcarboxylatgruppe offenbar einen vergleichbaren Raumanspruch. Somit sollte in **12** die Phenylgruppe eine *gauche*-Beziehung zu C-2', in **35** aber zu C-4' aufweisen. Der daraus resultierende abschirmende Anisotropieeffekt kann an den Signalen der betreffenden Protonen eindeutig abgelesen werden.

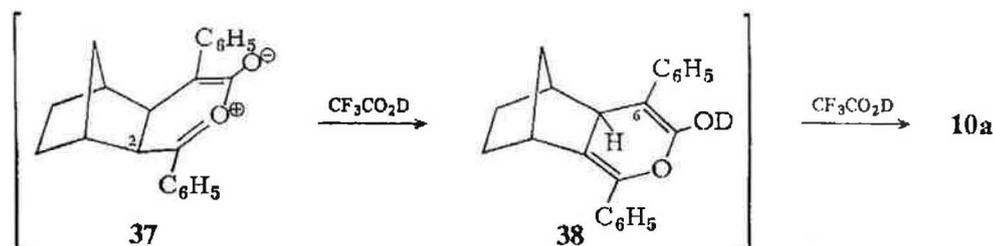


Bei der Reaktion von *trans*-Cycloocten dürften in der Ketten-Zwischenstufe **16** die Substituenten und damit auch die H-Atome der substituierten C-Atome *trans*-Positionen am Achtring einnehmen. Weil im Enollacton **19** 4-H und 4a-H *trans* zueinander stehen, muß die H-Verschiebung beim Ringschluß wie im Norbornenfall suprafacial erfolgt sein. Das aus Styrol und **1a** entstehende Ketenderivat **20a** verfügt über zwei wanderungsfähige H-Atome, und die Bildung der diastereomeren Enollactone **21a, b** zeigt an, daß beide Umlagerungsmöglichkeiten genutzt werden, was wiederum nicht gegen einen suprafacialen Ablauf der H-Verschiebung spricht.



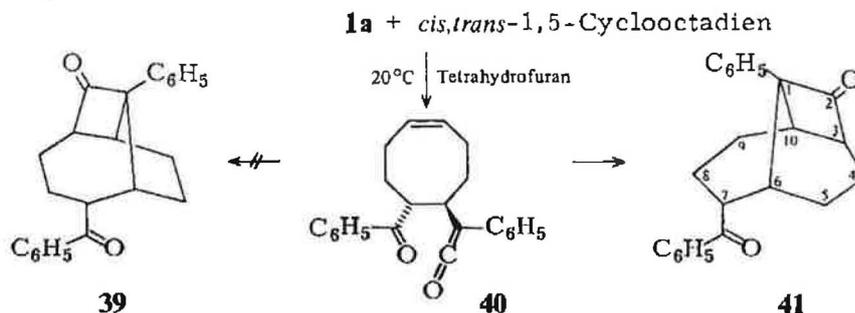
Zwei mechanistische Möglichkeiten werden dem stereochemischen Ablauf gerecht. Auf dem zweistufigen Weg müßten die γ -Ketoketene des Typs **33** wieder zu den Oxonium-1,3-cyclohexadienolaten **32** cyclisieren, in denen die $[1,5]$ -H-Wanderung in Übereinstimmung mit der Theorie¹⁷⁾ suprafacial zu den Enollactonen **36** abzulaufen hätte. Die einstufige Variante vereinigte Ringschluß und H-Wanderung zu einem Schritt und stellte damit eine intramolekulare En-Reaktion dar.

Trifluoressigsäure katalysiert die Bildung der Enollactone **36**. Die γ -Ketoketene des Typs **33** (**9**, **16**) sind dann nicht nachweisbar. Der Befund beim Norbornen-Fall, daß Deuterium aus Deuteriotrifluoressigsäure im Enollacton **10a** einheitlich in der *endo*-Position auftaucht, steht mit obigen Mechanismen nicht im Einklang. Wie die Konfiguration von **12** und **35** zeigt, müßte mit dem säurekatalysierten H/D-Austausch in der 2-Position von **9** die Benzoylgruppe in die *endo*-Position wandern und das daraus hervorgehende Enollacton wäre 6-deuteriertes **34**, das Stereoisomere von **10a**. Somit dürfte unter Säurekatalyse ein anderer Mechanismus wirksam sein, etwa der nach Enolisierung von **9** eintretende Ringschluß zu **38** und dessen kinetisch kontrollierte Deuteronaufnahme an C-6 von der sterisch weniger gehinderten *endo*-Seite her. Möglicherweise wird **9** nicht freigesetzt, denn sein Vorläufer **37** vom Typ **32** könnte durch Deuteronaddition an das exocyclische Sauerstoffatom und Deprotonierung an C-2 unmittelbar in **38** übergehen.



E. *cis,trans*-1,5-Cyclooctadien

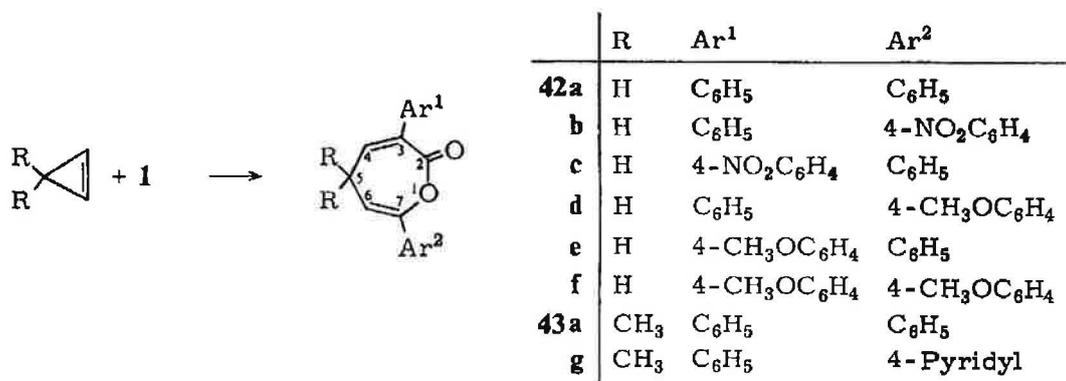
Bei der Benzvalenaddition an **1** (Abschnitt A) konnte die Ketenzwischenstufe **6** nicht nachgewiesen werden, offenbar weil die Cycloaddition der Ketenfunktion an eine Bicyclo[1.1.0]butanbindung sehr rasch abläuft. Eine andere intramolekulare Folgereaktion ist denkbar, wenn ein Diolefin mit einem 4,5-Diaza- α -pyron **1** zusammentritt. Die Ketenzwischenstufe hätte dann die Möglichkeit zur Cyclobutanonbildung im Sinne einer [2 + 2]-Cycloaddition an die verbleibende CC-Doppelbindung. Grundsätzlich wäre dieser Reaktionstyp ein Verfahren zum Aufbau bicyclischer Cyclobutanonderivate aus offenkettigen Diolefinen. Die Trägheit von **1a** ließ bisher die Realisierung nur eines derartigen Falls zu. Aufgrund ihrer Spannung nahm die *trans*-Doppelbindung von *cis,trans*-1,5-Cyclooctadien **1a** schon bei 20°C auf. Eine IR-Bande der Reaktionslösung bei 2090 cm⁻¹ deutete die Bildung der Ketenzwischenstufe **40** an, die jedoch viel kurzlebiger war als **16**. Als Endprodukt fiel mit 69% Ausbeute der Tricyclus **41** an, dessen Konstitution und Konfiguration durch eine Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt wurden (Abschnitt H).



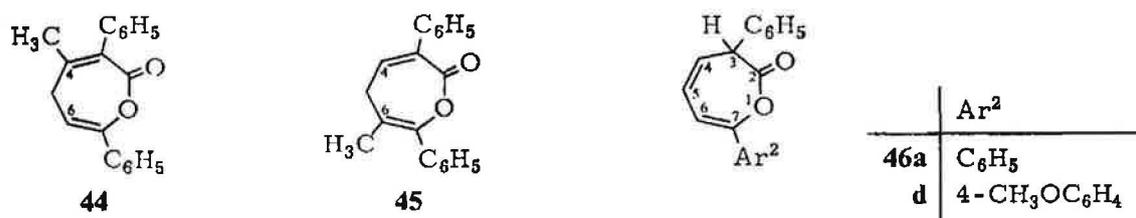
Das denkbare Isomere **39** von **41** wurde nicht gefunden. Es enthält im Gegensatz zu **41** einen Cyclopentanring, der zu erhöhter Ringspannung Anlaß geben sollte, welche sich wohl schon im Übergangszustand abzeichnet und so den Weg zu **39** benachteiligt. Eine analoge intramolekulare Cyclobutanonbildung gelang ausgehend vom additionsfreudigeren 6-Oxo-5-phenyl-6*H*-1,3,4-oxadiazin-2-carbonsäure-methylester mit *o*-Vinylstyrol, das mit **1a** nicht reagiert^{2, 8)}.

F. Cyclopropene und Cyclobuten

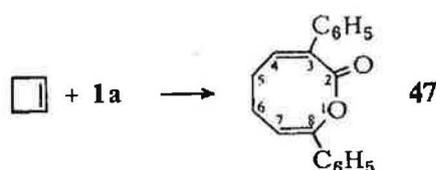
Beim Einsatz dieser Olefine kommt es zu einem anderen Reaktionsabschluß, als in Abschnitt C beschrieben wurde. Zwar entstehen auch Enollactone, jedoch läuft bei ihrer Bildung keine H-Wanderung ab.



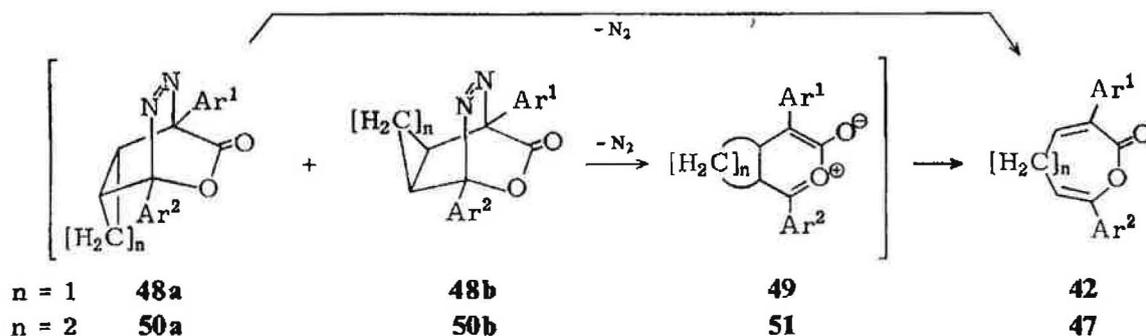
Unsubstituiertes Cyclopropen ergab mit **1a** – **f** schon bei 0°C in Tetrahydrofuran mit Ausbeuten von 53 – 86% die α,β -ungesättigten Siebenring-Enollactone **42a** – **f**. 3,3-Dimethyl-1-cyclopropen erwies sich als weit reaktionsträger, wohl weil die Methylgruppen die Annäherung des Diens erschweren. Erst bei 110 bzw. 120°C erfolgte die Anlagerung an **1a** und **g**, und wir isolierten **43a** und **g** in bescheidenen Ausbeuten von 10 bzw 20%.



Bei 20°C addierte sich 1-Methyl-1-cyclopropen an **1a** unter Bildung eines 2:3-Gemisches aus **44** und **45** mit 65% Ausbeute. Fraktionierte Kristallisation lieferte die reinen Isomeren. Die geringe orientierende Wirkung der Methylgruppe ist nicht erstaunlich, wenn man sich die uneinheitliche Regiochemie bei der Styroladdition vor Augen hält. Die Behandlung von **42a** und **d** mit basischem Aluminiumoxid führte mit 18 bzw. 42% Ausbeute zu den β,γ -ungesättigten Enollactonen **46a** bzw. **d**. Aus Cyclobuten und **1a** erhielten wir erst bei 110°C mit 26% Ausbeute das α,β -ungesättigte Achtring-Enollacton **47**.



Die Strukturen der Verbindungen **42**–**47** leiten sich eindeutig aus den spektroskopischen Daten ab, insbesondere aus den Feinstrukturen der $^1\text{H-NMR}$ -Signale. Die Doppelbindungsanordnung in **46** stützt sich auf die Signale bei $\delta = 3.91$ bzw. 3.88 , die von der chemischen Verschiebung her nur 3-H zugeordnet werden können (Alternativstrukturen mit dem gesättigten Zentrum an C-7 sollten Absorptionen bei erheblich tieferem Feld liefern). Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum unterscheiden sich die chemischen Verschiebungen von C-4 ($\delta = 142.3$) und C-6 (111.0) in **42a** aufgrund ihrer Natur als β -C-Atome eines Michael- bzw. Enolester-Systems charakteristisch. Dieser Effekt gestattet bei den Methylderivaten die Zuordnung der Signale des Überschuisomeren zu **45**. Die IR-Banden der konjugierten Carbonylgruppen von **42**–**45** finden sich bei 1712 – 1727 und jene von **47** bei 1740 cm^{-1} . Erwartungsgemäß erscheinen jene der nicht konjugierten Carbonylgruppen von **46** mit 1770 und 1757 cm^{-1} bei erheblich größeren Wellenzahlen.



Zwischenstufen konnten bei den Reaktionen der Cyclopropene und des Cyclobutens nicht beobachtet werden. Aufgrund des ähnlichen Raumanpruchs der N_2 - und der CO_2 -Brücke in **1** ist die Bildung von jeweils zwei Primäraddukten **48a, b** und **50a, b** nicht ausgeschlossen. Die Stickstoff-Eliminierung, wie im Abschnitt D diskutiert, würde die Oxanorcarandien-Derivate **49** bzw. das Oxabicyclo[4.2.0]octadien-Derivat **51** liefern, deren Valenzisomerisierungen zwanglos die beobachteten Endprodukte **42** bzw. **47** hervorbrächten. Die Stammkohlenwasserstoffe unterliegen unter sehr milden Bedingungen der Ringerweiterung (Norcaradien: $\Delta G^\ddagger = 6.1\text{ kcal/mol}$ bei -173°C ¹⁸⁾; Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien: $\Delta H^\ddagger = 25.5\text{ kcal/mol}$ ¹⁹⁾). Wegen der stereochemischen Analogie zu **29** sollte für **48a** ein direkter Weg zu **42** im Sinne einer Retro-Homo-Diels-Alder-Reaktion vom Aktivierungsenergiebedarf her konkurrenzfähig sein. Diese Route stünde **48b** nicht offen, da das Stereoisomere von **29** Stickstoff erst bei Temperaturen von über 200°C ($\Delta H^\ddagger = 45.9\text{ kcal/mol}$ ¹⁴⁾) eliminiert. Entgegen der Diskussion in unserer Kurzmitteilung^{1b)} halten wir die Bildung von **42** über eine Ketoketen-Zwischenstufe via Hetero-Cope-Umlagerung nicht mehr für wahrscheinlich. Aus Gründen der Aktivierungsenergie kommt auch der direkte Übergang von **50a** in **47** nicht in Frage, da das 2,3-Diazabicyclo[2.2.0]octen-Derivat mit zur Azofunktion *anti*-orientiert anelliertem Cyclobutan für die Stickstoffspaltung $E_a = 39.2\text{ kcal/mol}$ ²⁰⁾ benötigt.

G. Die Reaktivität von Olefinen gegenüber 1 a

In Tab. 3 sind die Cycloadditionen von 1 a an Alkene zusammengestellt. Keine Umsetzung wurde erzielt mit 1-Octen, 1,3-Butadien, 1,5-Hexadien, *o*-Vinylstyrol, *trans*-Stilben, Ethylvinylether, Cyclohexen, Homobenzvalen, *cis*-Cycloocten, *cis,cis*-1,5-Cyclooctadien, Cyclooctatetraen, 1,2-Cyclononadien und Maleinsäureanhydrid. Das Versagen von Maleinsäurean-

Tab. 3. Zusammenhang zwischen Dienophileigenschaften, Reaktionsbedingungen und Ausbeuten bei der Addition von 1 a an Alkene (IP = Ionisationspotential)

Alken	Δ SE (kcal/mol) ^{a)}	1. IP (eV)	Reaktions- bedingungen		Ausb. (%)	Produkt
			Temp. (°)	Zeit (h)		
Cyclopropen	26.1	9.82 ²⁶⁾	0	schnell	86	42 a
1-Methyl- 1-cyclopropen			20	schnell	65	44, 45
3,3-Dimethyl- 1-cyclopropen			110	120	10	43 a
Cyclobuten	3.6	9.59 ²⁶⁾	110	72	26	47
Cyclopenten	-0.4	9.18 ²⁷⁾	100	240	4	15
Norbornen	6.6 ²³⁾	8.97 ²⁸⁾	77	10	35	10
Norbornadien	7.5 ²³⁾	8.69 ²⁸⁾	50	96	43	13
Benzvalen	<10 ²⁴⁾	8.55 ²⁶⁾	20	24	75	4 a
<i>trans</i> -Cycloocten	5.4	8.69 ²⁹⁾	20	1	67	18
<i>cis,trans</i> - 1,5-Cyclooctadien	≈17 ^{b)}	8.7 ²⁵⁾	20	2	69	41
Styrol	—	8.48 ³⁰⁾	120	24	76	21, 22

^{a)} Abnahme der Spannungsenergie (SE) beim Übergang vom Cycloalken zum Cycloalkan bzw. vom Cycloalkadien zum Cycloalkan, entnommen aus Lit.²²⁾, — ^{b)} Abgeschätzt aus Angaben in Lit.^{22,25)}.

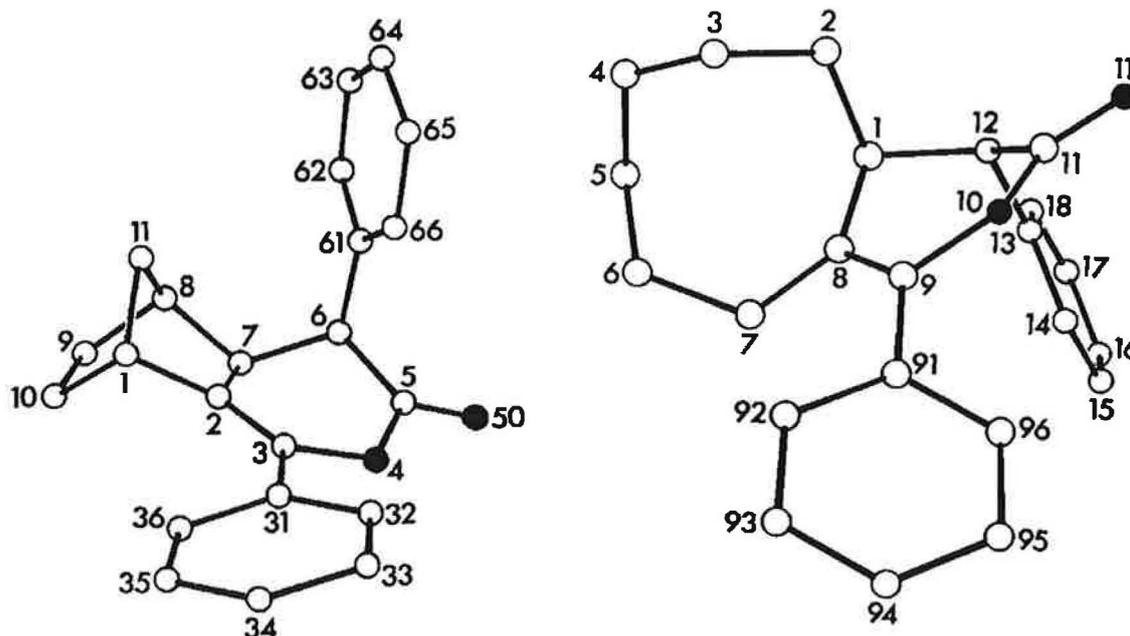


Abb. 1 und 2. Links, stereographische Projektion des Moleküls 10, rechts des Moleküls 19 mit der Benennung der Atome. Die Sauerstoffatome sind schwarz gekennzeichnet

hydrid und die Ergebnisse in Tab. 3 charakterisieren das System **1a** als elektronenarmes Dien und seine Diels-Alder-Additionen als solche mit inversem Elektronenbedarf²¹⁾. Als einziges offenkettiges Olefin trat Styrol mit **1a** zusammen, was vermutlich seine Ursache im Energiereichtum seines HOMOs findet, wie aus dem ersten Ionisationspotential hervorgeht. Aufgrund dieser Größe sind 1-Octen, 1,3-Butadien und Ethylvinylether gegenüber Styrol benachteiligt³¹⁾, womit angesichts der drastischen Bedingungen bei der Styroladdition das Ausbleiben der Reaktionen plausibel erscheint. Eine höhere Temperatur als 120°C verbietet der merkbar werdende Eigenzerfall von **1a**³⁾. Daß *o*-Vinylstyrol nicht reagierte, ist schwer zu deuten, hatte aber vielleicht seinen Grund in der geringen Konzentration des Dienophils im Vergleich zum Styrolversuch. Bei den Cycloolefinen scheint das Nachlassen der Spannungsenergie die entscheidende Triebkraft bereitzustellen. Diese Größe entfällt bei Cyclopenten, und die Ausbeute liegt daher sehr niedrig. Günstige sterische Verhältnisse bei der Annäherung des Diens an seine Doppelbindung (Briefumschlagkonformation) dürften die Addition überhaupt erst ermöglichen, wie der vergebliche Einsatz von Cyclohexen (Halbsesselkonformation) und anderer spannungsarmer Cycloolefine offenbart. Neben dem Nachlassen der Spannungsenergie scheint bei Benzvalen, *trans*-Cycloocten und *cis,trans*-Cyclooctadien die hohe Energie des HOMOs die Reaktivität zu fördern.

H. Kristall- und Molekülstruktur der Verbindungen **10**, **19** und **41***)

Kristallographische Einzelheiten und die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalysen von **10**, **19** und **41** können Tab. 4 entnommen werden. Bindungsabstände und

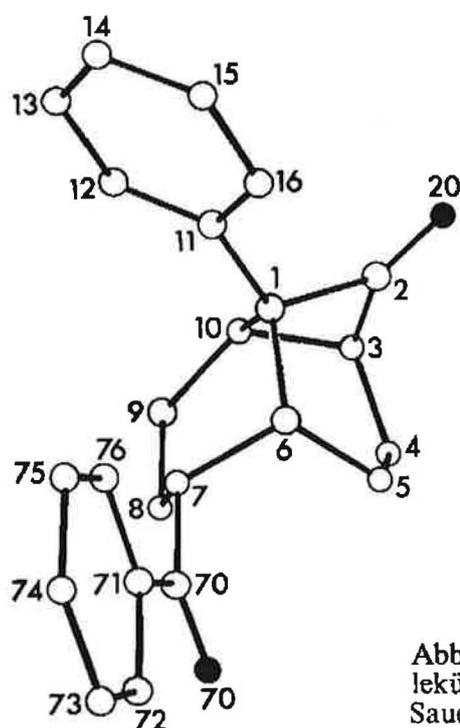


Abb. 3. Stereographische Projektion des Moleküls **41** mit der Benennung der Atome. Die Sauerstoffatome sind schwarz gekennzeichnet

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50992, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

-winkel sind in den Tabellen 5–7 eingetragen. Dabei wurden in Tab. 7 die korrespondierenden Abstände und Winkel von **41**, das mit zwei Molekülen in der asymmetrischen Einheit kristallisiert, als Abstände von Molekül I und Molekül II nebeneinander aufgeführt. Die Atombezeichnungen können den Abbildungen 1–3 entnommen werden, die je eine stereographische Projektion eines Enantiomeren der als Racemat kristallisierenden Verbindung enthalten.

Tab. 4. Ergebnisse der Röntgenstrukturbestimmungen von **10**, **19** und **41**

	10	19	41
Summenformel	$C_{22}H_{20}O_2$	$C_{23}H_{24}O_2$	$C_{23}H_{22}O_2$
Kristallklasse	monoklin	triklin	monoklin
Raumgruppe (Nr.)	$P2_1/a$ (14)	$P\bar{1}$ (2)	$P2_1/a$ (14)
Gitterkonstanten	1825.3 (8) 872.1 (3)	966.3 (6) 1107.4 (5)	2038.0 (9) 1176.8 (3)
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> [pm]	1050.6 (4)	911.4 (5) 92.20 (4)	1528.5 (6)
α , β , γ [°] (Standardabweichungen)	104.22 (4)	110.35 (4) 102.74 (4)	100.97 (3)
Moleküle/Elementarzelle	4	2	8
$d_{\text{ber.}}$ [g · cm ⁻³]	1.296	1.248	1.220

Tab. 5. Bindungsabstände in pm und Bindungswinkel in Grad (Standardabweichungen) im Molekül **10**

C(1) - C(2)	150.5(2)	C(5) - C(6)	151.9(2)	C(31) - C(32)	139.3(2)	C(61) - C(62)	139.4(2)
C(1) - C(10)	154.7(2)	C(5) - O(50)	119.9(2)	C(31) - C(36)	139.8(2)	C(61) - C(66)	138.3(2)
C(1) - C(11)	154.1(2)	C(6) - C(7)	154.8(2)	C(32) - C(33)	138.8(2)	C(62) - C(63)	138.1(2)
C(2) - C(3)	132.4(2)	C(6) - C(61)	152.0(2)	C(33) - C(34)	137.7(3)	C(63) - C(64)	138.0(3)
C(2) - C(7)	150.9(2)	C(7) - C(8)	154.7(2)	C(34) - C(35)	137.9(3)	C(64) - C(65)	137.9(2)
C(3) - O(4)	142.5(2)	C(8) - C(9)	154.2(2)	C(35) - C(36)	138.5(2)	C(65) - C(66)	138.7(2)
C(3) - C(31)	147.2(2)	C(8) - C(11)	153.2(3)				
O(4) - C(5)	136.7(2)	C(9) - C(10)	154.7(3)				
C(2) - C(1) - C(10)	107.5(1)	C(5) - C(6) - C(7)	108.7(1)	C(3) - C(31) - C(32)	122.1(1)		
C(2) - C(1) - C(11)	99.8(1)	C(5) - C(6) - C(61)	111.9(1)	C(3) - C(31) - C(36)	119.8(1)		
C(10) - C(1) - C(11)	101.2(1)	C(7) - C(6) - C(61)	114.4(1)	C(32) - C(31) - C(36)	118.2(1)		
C(1) - C(2) - C(3)	131.7(1)	C(2) - C(7) - C(6)	109.1(1)	C(31) - C(32) - C(33)	120.6(2)		
C(1) - C(2) - C(7)	106.7(1)	C(2) - C(7) - C(8)	101.7(1)	C(32) - C(33) - C(34)	120.4(2)		
C(3) - C(2) - C(7)	120.9(1)	C(6) - C(7) - C(8)	120.1(1)	C(33) - C(34) - C(35)	119.8(2)		
C(2) - C(3) - O(4)	119.1(1)	C(7) - C(8) - C(9)	106.0(1)	C(34) - C(35) - C(36)	120.2(2)		
C(2) - C(3) - C(31)	129.4(1)	C(7) - C(8) - C(11)	103.1(1)	C(31) - C(36) - C(35)	120.7(2)		
O(4) - C(3) - C(31)	111.4(1)	C(9) - C(8) - C(11)	100.4(1)	C(6) - C(61) - C(62)	118.4(1)		
C(3) - O(4) - C(5)	121.2(1)	C(8) - C(9) - C(10)	103.6(1)	C(6) - C(61) - C(66)	122.9(1)		
O(4) - C(5) - C(6)	118.9(1)	C(1) - C(10) - C(9)	103.1(1)	C(62) - C(61) - C(65)	118.6(1)		
O(4) - C(5) - O(50)	116.9(1)	C(1) - C(11) - C(8)	94.9(1)	C(61) - C(62) - C(63)	120.8(2)		
C(6) - C(5) - O(50)	124.3(1)			C(62) - C(63) - C(64)	120.3(2)		
				C(63) - C(64) - C(65)	119.2(2)		
				C(64) - C(65) - C(66)	120.9(2)		
				C(61) - C(66) - C(65)	120.2(1)		

Tab. 6. Bindungsabstände in pm und Bindungswinkel in Grad (Standardabweichungen) im Molekül 19

C(1) - C(2)	155.1(2)	C(6) - C(7)	153.9(3)	C(11) - C(12)	150.4(2)	C(17) - C(18)	138.3(3)
C(1) - C(8)	151.5(2)	C(7) - C(8)	150.4(2)	C(12) - C(13)	152.5(2)	C(91) - C(92)	139.2(2)
C(1) - C(12)	153.9(2)	C(8) - C(9)	133.1(2)	C(13) - C(14)	138.7(2)	C(91) - C(96)	139.1(2)
C(2) - C(3)	151.9(3)	C(9) - O(10)	142.0(1)	C(13) - C(18)	139.3(2)	C(92) - C(93)	139.1(2)
C(3) - C(4)	151.4(3)	C(9) - C(91)	148.3(2)	C(14) - C(15)	138.5(3)	C(93) - C(94)	137.3(3)
C(4) - C(5)	152.5(2)	O(10) - C(11)	137.0(2)	C(15) - C(16)	137.9(3)	C(94) - C(95)	137.5(3)
C(5) - C(6)	153.5(3)	O(11) - O(11)	119.4(2)	C(16) - C(17)	138.0(3)	C(95) - C(96)	139.0(2)
C(2) - C(1) - C(8)	112.6(1)	C(8) - C(9) - O(10)	121.1(1)	C(13) - C(14) - C(15)	121.0(2)		
C(2) - C(1) - C(12)	109.0(1)	C(8) - C(9) - C(91)	130.2(1)	C(14) - C(15) - C(16)	120.2(2)		
C(8) - C(1) - C(12)	109.2(1)	O(10) - C(9) - C(91)	108.7(1)	C(15) - C(16) - C(17)	119.4(2)		
C(1) - C(2) - C(3)	116.5(1)	C(9) - O(10) - C(11)	121.5(1)	C(16) - C(17) - C(18)	120.5(2)		
C(2) - C(3) - C(4)	117.0(2)	O(10) - C(11) - O(11)	117.7(1)	C(13) - C(18) - C(17)	120.7(2)		
C(3) - C(4) - C(5)	117.6(2)	O(10) - C(11) - C(12)	116.5(1)	C(9) - C(91) - C(92)	121.3(1)		
C(4) - C(5) - C(6)	115.4(2)	O(11) - C(11) - C(12)	125.8(1)	C(9) - C(91) - C(96)	120.0(1)		
C(5) - C(6) - C(7)	116.1(2)	C(1) - C(12) - C(11)	109.1(1)	C(92) - C(91) - C(96)	118.6(1)		
C(6) - C(7) - C(8)	117.8(1)	C(1) - C(12) - C(13)	115.0(1)	C(91) - C(92) - C(93)	120.2(2)		
C(1) - C(8) - C(7)	117.8(1)	C(11) - C(12) - C(13)	111.4(1)	C(92) - C(93) - C(94)	120.4(2)		
C(1) - C(8) - C(9)	117.3(1)	C(12) - C(13) - C(14)	123.3(1)	C(93) - C(94) - C(95)	120.1(2)		
C(7) - C(8) - C(9)	124.7(1)	C(12) - C(13) - C(18)	118.5(1)	C(94) - C(95) - C(96)	120.0(2)		
		C(14) - C(13) - C(18)	118.2(2)	C(91) - C(96) - C(96)	120.6(2)		

Tab. 7. Bindungsabstände in pm und Bindungswinkel in Grad (Standardabweichungen) im Molekül 41

Abstände (pm)									
Molekül		Molekül		Molekül					
I	II	I	II	I	II				
C(1) - C(2)	154.2(4)	153.2(4)	C(6) - C(7)	154.8(4)	154.3(4)	C(70) - O(70)	121.8(4)	122.1(4)	
C(1) - C(6)	154.9(4)	156.3(4)	C(7) - C(8)	153.3(4)	152.7(4)	C(70) - C(71)	148.9(4)	149.3(5)	
C(1) - C(10)	156.9(4)	156.5(4)	C(7) - C(70)	150.8(5)	151.4(4)	C(71) - C(72)	139.4(5)	139.4(5)	
C(1) - C(11)	150.5(4)	149.4(4)	C(8) - C(9)	151.6(5)	152.7(4)	C(71) - C(76)	138.2(4)	138.4(5)	
C(2) - C(3)	152.6(4)	150.6(5)	C(9) - C(10)	154.0(4)	152.7(5)	C(72) - C(73)	138.4(5)	138.1(6)	
C(2) - O(20)	119.7(4)	120.4(4)	C(11) - C(12)	138.3(5)	138.4(4)	C(73) - C(74)	136.2(6)	135.8(8)	
C(3) - C(4)	153.0(5)	152.6(4)	C(11) - C(16)	138.1(5)	139.7(5)	C(74) - C(75)	137.3(5)	137.8(6)	
C(3) - C(10)	155.0(5)	155.9(4)	C(12) - C(13)	138.0(6)	138.4(5)	C(75) - C(76)	138.5(5)	138.9(6)	
C(4) - C(5)	154.5(5)	154.0(5)	C(13) - C(14)	135.9(7)	137.5(6)				
C(5) - C(6)	154.3(4)	154.0(4)	C(14) - C(15)	137.1(7)	137.8(6)				
			C(15) - C(16)	139.5(5)	138.4(5)				
Winkel (°)									
Molekül		Molekül		Molekül					
I	II	I	II	I	II				
C(2) - C(1) - C(6)	107.9(2)	108.5(2)	C(1) - C(6) - C(5)	110.6(2)	110.8(2)	C(11) - C(12) - C(13)	120.3(4)	121.0(3)	
C(2) - C(1) - C(10)	84.6(2)	84.0(2)	C(1) - C(6) - C(7)	108.8(2)	107.5(2)	C(12) - C(13) - C(14)	120.3(5)	119.7(3)	
C(2) - C(1) - C(11)	117.6(2)	120.6(3)	C(5) - C(6) - C(7)	113.7(2)	114.5(2)	C(13) - C(14) - C(15)	120.7(4)	120.1(4)	
C(6) - C(1) - C(10)	107.1(2)	106.3(2)	C(6) - C(7) - C(8)	110.0(2)	110.3(2)	C(14) - C(15) - C(16)	119.2(4)	120.6(4)	
C(6) - C(1) - C(11)	113.9(2)	111.5(2)	C(6) - C(7) - C(70)	110.2(3)	109.6(2)	C(11) - C(16) - C(15)	120.8(4)	119.8(3)	
C(10) - C(1) - C(11)	121.8(3)	122.5(2)	C(8) - C(7) - C(70)	111.8(3)	114.0(2)	C(7) - C(70) - O(70)	120.8(3)	121.0(3)	
C(1) - C(2) - C(3)	90.0(2)	91.0(2)	C(7) - C(8) - C(9)	110.6(3)	110.6(3)	C(7) - C(70) - C(71)	119.6(3)	118.9(2)	
C(1) - C(2) - O(20)	134.6(3)	133.1(3)	C(8) - C(9) - C(10)	117.2(3)	116.5(3)	O(70) - C(70) - C(71)	119.5(3)	120.1(3)	
C(3) - C(2) - O(20)	135.0(3)	135.0(3)	C(1) - C(10) - C(3)	88.1(2)	87.8(2)	C(70) - C(71) - C(72)	118.0(3)	118.8(3)	
C(2) - C(3) - C(4)	107.2(3)	109.1(3)	C(1) - C(10) - C(9)	118.0(3)	119.3(3)	C(70) - C(71) - C(76)	123.1(3)	123.2(3)	
C(2) - C(3) - C(10)	85.7(2)	85.0(2)	C(3) - C(10) - C(9)	121.0(3)	121.2(3)	C(72) - C(71) - C(76)	119.0(3)	118.0(3)	
C(4) - C(3) - C(10)	112.7(3)	111.7(3)	C(1) - C(11) - C(12)	121.9(3)	121.9(3)	C(71) - C(72) - C(73)	120.4(3)	120.3(4)	
C(3) - C(4) - C(5)	109.8(3)	109.9(3)	C(1) - C(11) - C(16)	119.5(3)	119.1(3)	C(72) - C(73) - C(74)	120.1(3)	121.1(4)	
C(4) - C(5) - C(6)	114.5(3)	114.5(2)	C(12) - C(11) - C(16)	118.7(3)	118.8(3)	C(73) - C(74) - C(75)	120.1(3)	119.8(4)	
						C(74) - C(75) - C(76)	120.6(3)	119.7(4)	
						C(71) - C(76) - C(76)	119.6(3)	121.1(3)	

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Förderung.

Experimenteller Teil

$^1\text{H-NMR}$: Varian EM 390, Bruker WM 400. — $^{13}\text{C-NMR}$: Bruker WH 90. — MS: Varian MAT CH 7. — IR: Beckman AccuLab 4. — UV: Beckman DB-GT. — Elementaranalysen: Perkin-Elmer 240 Elemental Analyzer, Carlo Erba Strumentatione Elemental Analyzer Mod. 1106. — Schmelzpunkte (nicht korrigiert): Mikroheiztisch der Fa. Reichert, Wien.

A. 2,5-Diaryl-6H-1,3,4-oxadiazin-6-one 1

Arylglyoxylsäure-arylhyazone **8** wurden in Analogie zur Vorschrift von *Steglich et al.*³⁾ für die Diphenylverbindung bereitet. 4.5 mmol eines Arencarbonsäurehydrazids in 60 ml Wasser wurden bei 50–60°C unter Rühren innerhalb von 1–2 h tropfenweise mit 4.5 mmol einer Arylglyoxylsäure in 10 ml Wasser versetzt und dann 2 h bei 50–60°C gerührt. Man filtrierte das auskristallisierte Hydrason **8** ab und löste es aus Isopropylalkohol um. Die Verbindungen **8** fielen als gelbliche Nadelchen an, die sich beim trockenen Erhitzen gelb verfärbten. Über Ausbeuten, Elementaranalysen und einige Eigenschaften informiert Tab. 8.

Die notwendigen Arencarbonsäurehydrazide erhielt man aus den zugehörigen Methylestern mit Hydrazinhydrat. Phenylglyoxylsäure ist im Handel erhältlich. 4-Nitrophenylglyoxylsäure³²⁾ und 4-Methoxyphenylglyoxylsäure³³⁾ stellte man nach Literaturvorschriften durch Oxidation der entsprechenden Acetophenone mit Selendioxyd bzw. Kaliumpermanganat her.

Oxadiazinone **1** wurden in Analogie zur Vorschrift von *Steglich et al.*³⁾ für die Diphenylverbindung **1a** aus den entsprechenden Arylglyoxylsäure-arylhyaazonen **8** dargestellt: Man suspendierte 4.000 mmol **8** in 25 ml absol. Tetrahydrofuran, versetzte bei 20°C unter Rühren und Stickstoff tropfenweise mit 4.00 mmol Dicyclohexylcarbodiimid in 10 ml Tetrahydrofuran und rührte 1–2 d bei 20°C, wobei sich die Farbe intensivierte und eine farblose Festsubstanz (Dicyclohexylharnstoff) ausfiel. Abfiltrieren und Nachwaschen mit Tetrahydrofuran, bis das Solvens farblos ablief, Einengen des Filtrats i. Vak. auf die Hälfte seines ursprünglichen Volumens, erneutes Filtrieren zur Entfernung weiteren Dicyclohexylharnstoffs, vollständiges Einengen des Filtrats i. Vak. und dreimaliges Waschen mit eiskaltem absol. Ether zur Entfernung überschüssigen Dicyclohexylcarbodiimids führten zu gelben bis orangefarbenen kristallinen Rückständen. Diese Rohprodukte **1** löste man zweimal aus absol. Benzol um, wobei man noch vorhandenen Dicyclohexylharnstoff durch Heißfiltrieren abzutrennen suchte. Dies gelang im Falle der schwerer löslichen Verbindungen nicht vollständig, was jedoch die Umsetzung mit Olefinen nicht störte. Tab. 9 gibt Auskunft über Ausbeuten, Elementaranalysen und einige Eigenschaften. — UV (Tetrahydrofuran): λ_{max} (lg ϵ) **1b**: 344 (4.34); **1c**: 342 (4.38); **1d**: 348 (4.25); **1e**: 362 (4.29); **1f**: 374 (4.22); **1g**: 329 (4.43).

Methanolyse von 1a: Die Lösung von 125 mg (0.50 mmol) **1a** in 10 ml Tetrachlormethan und 1 ml Methanol wurde bei 20°C gerührt. Die IR-Analyse zeigte, daß die Reaktion nach 1 h etwa zur Hälfte und nach 3.5 h so gut wie vollständig abgelaufen war. Einengen i. Vak. und Umlösen des festen Rückstandes aus Isopropylalkohol führte zu 120 mg (85%) farblosen Kristallen von *Benzoylhydrazono*)phenyllessigsäure-methylester mit Schmp. 118 bis 119°C. — IR (KBr): 3265 (NH), 1697 und 1685 cm^{-1} (C=O).

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$ (282.3) Ber. C 68.07 H 5.00 N 9.92 Gef. C 67.93 H 4.94 N 9.92

Wegen ihrer Hydrolyseempfindlichkeit wurden die Oxadiazinone **1** in absoluten Lösungsmitteln und unter Stickstoff umgesetzt.

Tab. 8. Ausbeuten, Schmelzpunkte, spektroskopische und analytische Daten der neuen Arylgyoxylsäure-arylhidrazone = (Arylhidrazono)phenyllessigsäuren

-phenyllessigsäure	Ausb. %	Schmp. °C	IR ^{a)} (C=O, C=N), cm ⁻¹	MS ^{b)} (70 eV), m/e (%)	Summenformel (Molmasse)	Analyse		
						C	H	N
[(4-Nitrobenzoyl)- hydrazono]- (8b)	89	196 (Zers.)	1720, 1657, 1600		C ₁₅ H ₁₁ N ₃ O ₅ (313.3)	Ber. 57.51 Gef. 57.54	3.54 3.66	13.41 13.23
(Benzoylhidrazono)- 4-nitro- (8c)	74	185–187 (Zers.)	1685, 1655, 1604	148 (4), 121 (21), 105 (100), 77 (61)	C ₁₅ H ₁₁ N ₃ O ₅ (313.3)	Ber. 57.51 Gef. 57.80	3.54 3.61	13.41 13.41
[(4-Methoxybenzoyl)- hydrazono]- (8d)	82	177–179 (Zers.)	1690, 1625 (sh), 1605	151 (31), 135 (100), 92 (13), 77 (20)	C ₁₆ H ₁₄ N ₂ O ₄ (298.3)	Ber. 64.42 Gef. 64.87	4.73 4.81	9.39 9.06
(Benzoylhidrazono)- 4-methoxy- (8e)	67	175–179 (Zers.)	1690, 1625, 1605	254 (8), 133 (80), 105 (100), 77 (64)	C ₁₆ H ₁₄ N ₂ O ₄ (298.3)	Ber. 64.42 Gef. 64.46	4.73 4.85	9.39 9.33
4-Methoxy[(4-methoxy- benzoyl)hydrazono]- (8f)	77	177–179 (Zers.)	1706, 1650, 1610	151 (36), 135 (100), 77 (15), 44 (21)	C ₁₇ H ₁₆ N ₂ O ₅ (328.3)	Ber. 62.19 Gef. 62.56	4.91 5.08	8.53 8.31
[(4-Pyridinylcarbonyl)- hydrazono]- (8g)	84	189–190 (Zers.)	1688, 1615	224 (84), 122 (61), 106 (100), 78 (75)	C ₁₄ H ₁₁ N ₃ O ₃ (269.3)	Ber. 62.45 Gef. 62.85	4.12 4.07	15.61 15.31

^{a)} Breite Banden bei 3300–2300 cm⁻¹ (N–H, O–H). – ^{b)} Das Fragment mit dem größten m/e ist jeweils M – CO₂.

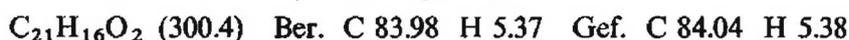
Tab. 9. Ausbeuten, Schmelzpunkte, spektroskopische und analytische Daten der neuen 2,5-Diaryl-6*H*-1,3,4-oxadiazinone 1

-6 <i>H</i> -1,3,4-oxadiazin-6-on	Ausb. %	Schmp., °C, Farbe	IR (C=O), cm ⁻¹	MS (70 eV), <i>m/e</i> (%)	Summenformel (Molmasse)	Analyse		
						C	H	N
2-(4-Nitrophenyl)- 5-phenyl- (1b)	40	185–187 orange-gelb	1780	295 (11%, M ⁺), 150 (100), 104 (35)	C ₁₅ H ₉ N ₃ O ₄ (295.3)	Ber. 61.02 Gef. 61.15	3.07 3.48	14.23 13.99
5-(4-Nitrophenyl)- 2-phenyl- (1c)	54	208–210 gelb	1754	295 (2%, M ⁺), 105 (100), 77 (42)	C ₁₅ H ₉ N ₃ O ₄ (295.3)	Ber. 61.02 Gef. 60.48	3.07 3.13	14.23 13.91
2-(4-Methoxyphenyl)- 5-phenyl- (1d)	41	174–176 gelb	1764	280 (8%, M ⁺), 135 (100), 56 (32)	C ₁₆ H ₁₂ N ₂ O ₃ (280.3)	Ber. 68.56 Gef. 68.28	4.32 4.49	10.00 9.64
5-(4-Methoxyphenyl)- 2-phenyl- (1e)	41	178 hellgelb	1765	280 (17%, M ⁺), 105 (100), 77 (46)	C ₁₆ H ₁₂ N ₂ O ₃ (280.3)	Ber. 68.56 Gef. 68.48	4.32 4.51	10.00 10.13
2,5-Bis(4-methoxy- phenyl)- (1f)	62 ^{a)}	206–207 gelb	1750		C ₁₇ H ₁₄ N ₂ O ₄ (310.3)	Ber. 65.80 Gef. 66.19	4.55 5.27	9.03 9.24
5-Phenyl-2-(4-py- ridinyl)- (1g)	58 ^{a)}	188–190 orange-gelb	1765	251 (24%, M ⁺), 106 (100), 78 (52)	C ₁₄ H ₉ N ₃ O ₂ (251.3)	Ber. 66.93 Gef. 66.89	3.61 4.06	16.73 15.86

^{a)} Durch Dicyclohexylharnstoff verunreinigt.

B. Benzvalen

endo-7-Benzoyl-2-phenyltetracyclo[3.3.0.0^{2,8}.0^{4,6}]octan-3-on (4a): Die Suspension von 700 mg (2.80 mmol) **1a** in 7.5 ml Etherlösung von Benzvalen^{34a)} (**2**) (300 mg, 3.85 mmol) wurde bei 20°C 24 h gerührt. Die zunächst gelbe Suspension wandelte sich dabei allmählich in eine ockerfarbene um. IR-Spektren der Lösung boten zu keinem Zeitpunkt einen Hinweis auf eine Ketenzwischenstufe. Abfiltrieren und Trocknen lieferte 630 mg (75%) praktisch reines **4a** mit Schmp. 138–140°C; nach Umfällen aus Dichlormethan/Hexan schmolzen die farblosen Kristalle bei 140–142°C. — IR (KBr): 1700 (3-C=O), 1667 cm⁻¹ (Benzoyl-C=O). — MS (70 eV): *m/e* = 300 (4%, M⁺), 167 (45), 165 (13), 105 (100), 77 (44). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.93 (dd, $J_{4,5}$ = 5.7, $J_{4,6}$ = 9.0 Hz; 4-H), 2.06–2.40 (m; 6-, 8-H), 2.59 (\approx q, $J_{1,5}$ = $J_{5,6}$ = 5.1 Hz; 5-H), 2.88 (dd, $J_{1,8}$ = 5.9 Hz; 1-H), 4.58 (t, $J_{6,7}$ = $J_{7,8}$ = 4.1 Hz; 7-H), 7.30 (s; 2-C₆H₅), 7.40–7.70 (m) und 8.08 (m) (3H bzw. 2H von C₆H₅CO). Die Entkopplung bei δ = 4.58 führt zur Vereinfachung des Zwei-Protonen-Multipletts bei 2.06–2.40. — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 25.9, 30.2, 32.6, 34.1, 40.6 (jeweils d, 185, 179, 183, 176, 173 Hz; C-1, -4, -5, -6, -8); 43.7 (s; C-2); 46.7 (d, 131 Hz; C-7); 198.1, 204.9 (jeweils s; C-3, Benzoyl-C=O); C₆H₅: 127.2, 133.3 (jeweils d; *p*-C); 128.3 (Doppelbande), 128.8, 129.7 (jeweils d, *o*-C, *m*-C); 135.3, 136.9 (jeweils s; *ipso*-C).

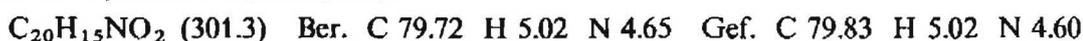


Die Zugabe von 1 ml Methanol zu Beginn der Umsetzung änderte nichts am Reaktionsverlauf.

[4,5-D₂]-endo-7-Benzoyl-2-phenyltetracyclo[3.3.0.0^{2,8}.0^{4,6}]octan-3-on (D₂-4a): Die Umsetzung von **1a** mit 1,6-Dideuteriobenzvalen^{34b)} (D₂-**2**) wurde wie die von **1a** mit **2** ausgeführt. Wegen der hohen Verdünnung von D₂-**2**, bedingt durch seine Bereitung, war eine Reaktionszeit von 3 d erforderlich. Ausb. 37%. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.09–2.40 (m, im Vergleich zu **4a** ist die Feinstruktur der Hochfeldhälfte vereinfacht; 6-, 8-H), 2.81 (d, $J_{1,8}$ = 5.9; 1-H), 7-H-Signal und Phenylbanden wie bei **4a**.

endo-7-(4-Nitrobenzoyl)-2-phenyltetracyclo[3.3.0.0^{2,8}.0^{4,6}]octan-3-on (4b): Man rührte 150 mg (0.51 mmol) **1b** bei 20°C in 10 ml Etherlösung von **2** (390 mg, 5.00 mmol), der zur besseren Löslichkeit von **1b** einige Tropfen Dichlormethan zugesetzt waren. Nach 3 d wurde der blaßgelbe Niederschlag abfiltriert, mit kaltem Ether gewaschen und 2mal mit Dichlormethan/Hexan umgefällt, wobei 140 mg (79%) **4b** als hellgelbes Pulver mit Schmp. 170–172°C anfielen. Trotz mehrfacher Umkristallisation wurden keine korrekten Elementaranalysenwerte erhalten. — IR (KBr): 1705 (3-C=O), 1680 (Nitrobenzoyl-C=O) cm⁻¹. — MS (70 eV): *m/e* = 345 (40%, M⁺), 317 (20), 212 (21), 195 (38), 167 (100), 165 (46), 152 (32), 150 (62), 118 (23), 104 (31), 76 (20), 56 (23). — ¹H-NMR: Tab. 1.

2-Phenyl-endo-7-(4-pyridinylcarbonyl)tetracyclo[3.3.0.0^{2,8}.0^{4,6}]octan-3-on (4g): 151 mg (0.60 mmol) **1g** wurden in ca. 5 ml Etherlösung von **2** (142 mg, 1.82 mmol) bei 20°C gerührt. Nach 3 d filtrierte man einen hellbeigen Feststoff ab und fällte ihn 2mal aus Dichlormethan/Hexan um, wobei 135 mg (75%) **4g** als hellbeiges Pulver mit Schmp. 133–134°C anfielen. — IR (KBr): 1705 (3-C=O), 1690 cm⁻¹ (Pyridinyl-C=O). — MS (70 eV): *m/e* = 301 (13%, M⁺), 224 (23), 168 (26), 167 (52), 165 (28), 152 (19), 143 (23), 106 (30), 99 (36), 98 (19), 78 (26), 70 (18), 56 (100), 55 (22), 43 (17), 41 (17). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.95 (dd, $J_{4,5}$ = 5.8, $J_{4,6}$ = 9.0 Hz; 4-H), 2.1–2.4 (m; 6-, 8-H), 2.65 (dt, $J_{5,6}$ = 5.8, $J_{1,5}$ = 5.0; 5-H), 2.93 (dd, $J_{1,8}$ = 5.8; 1-H), 4.53 (t, $J_{6,7}$ = $J_{7,8}$ = 4.0 Hz; 7-H), 7.31 (br. s; C₆H₅), 7.85 und 8.91 (AA'BB'-Spektrum; Pyridinyl-H).



C. Norbornen, Norbornadien, Cyclopenten, *trans*-Cycloocten und Styrol

3,exo-6-Diphenyl-4-oxa-exo-tricyclo[6.2.1.0^{2,7}]undec-2-en-5-on (10)

a) Man kochte 238 mg (0.95 mmol) **1a** und 940 mg (10.0 mmol) Norbornen in 15 ml Tetrachlormethan unter Rückfluß. Nach 7 h hatte aufgrund der IR-Kontrolle (Banden bei 2100 und 1680 cm⁻¹) die Zwischenstufe **9** ihre maximale Konzentration erreicht. Weitere 3 h später waren ihre Banden vollständig einer intensiven Absorption bei 1773 cm⁻¹ gewichen. Aus der noch heißen Lösung fielen farblose Kristalle. Man engte auf die Hälfte des Volumens ein und filtrierte den Feststoff ab. Nach Umlösen aus Aceton erhielt man 107 mg (35%) **10** mit Schmp. 202–203 °C. — IR (KBr): 1755 cm⁻¹ (C=O). — MS (70 eV): *m/e* = 316 (9%, M⁺), 224 (20), 143 (20), 118 (100), 105 (23), 99 (34), 73 (20), 70 (24), 60 (29), 55 (91), 54 (27), 42 (23), 40 (28). — ¹H-NMR ((CF₃)₂CO · 1.6 D₂O): δ = 0.36 (br. d, *J*_{11syn,11anti} = 10 Hz; 11-H_{syn}), 0.95 (br. d; 11-H_{anti}), 1.5–2.0 (m, 4H), 2.42 (br. s; 8-H), 2.92 (br. d; 7-H), 2.98 (br. s, 1-H), 4.25 (d, *J*_{6,7} = 7.0 Hz; 6-H), 7.05–7.75 (m, 2 C₆H₅). Wegen der Schwerlöslichkeit konnte in CDCl₃ nur am WM-400-Spektrometer gemessen werden: δ = 0.24 (11-H_{syn}), 0.85 (11-H_{anti}), 2.45 (8-H), 2.89 (7-H), 2.98 (1-H), 4.21 (6-H).

C₂₂H₂₀O₂ (316.4) Ber. C 83.52 H 6.37 Gef. C 83.30 H 6.59
Molmasse 312 (osmometr. in Aceton)

b) Man kochte 125 mg (0.50 mmol) **1a**, 470 mg (5.00 mmol) Norbornen, 2 ml Trifluoressigsäure und 1.5 ml Trifluoracetanhydrid in 12 ml Dichlormethan unter Rückfluß. Die IR-Kontrolle ergab keinen Hinweis auf ein Keten-Intermediat. Nach 8.5 h engte man i. Vak. ein, nahm den gelben Rückstand mit 3 ml Aceton auf und filtrierte 34.5 mg (22%) farblose Kristalle ab, die sich als identisch mit **10** aus a) erwiesen.

c) [*endo-6-D*]-*3,exo-6-Diphenyl-4-oxa-exo-tricyclo[6.2.1.0^{2,7}]undec-2-en-5-on (10a)*: Im Vergleich zu b) wurde Deuteriotrifluoressigsäure anstelle von Trifluoressigsäure eingesetzt. — ¹H-NMR (CDCl₃): Die Bande bei 4.21 (6-H) im Spektrum von **10** fehlt. Dementsprechend ist die Multiplizität des 7-H-Signals bei 2.89 auf ein br. s reduziert.

3-Methoxy-3,6-diphenyl-4-oxa-exo-tricyclo[6.2.1.0^{2,7}]undecan-5-on (11): Man kochte 238 mg (0.95 mmol) **1a** und 940 mg (10.0 mmol) Norbornen in 15 ml CCl₄ unter Rückfluß. Nach 7 h (größte Intensität der IR-Bande bei 2100 cm⁻¹) gab man in der Hitze 5 ml Methanol zu. Aus dem erkalteten Gemisch schieden sich farblose Kristalle ab, aus denen durch Umlösen aus Methanol/Essigester 35 mg (10%) eines 4:1-Gemisches aus **11** und **10** mit Schmp. 161–162 °C hervorgingen. — IR (KBr): 1748 cm⁻¹ (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.93, 1.68 (jeweils br. d, *J*_{11syn,11anti} = 11.0 Hz; 11-H_{syn}, 11-H_{anti}); 0.98, 1.08 (jeweils m; 9-H_{endo}, 10-H_{endo}); 1.29, 1.40 (jeweils tt, *J*_{9exo,9endo} = *J*_{9exo,10exo} = *J*_{10exo,10endo} = 12.0 Hz, *J*_{8,9exo} = *J*_{1,10exo} = *J*_{9exo,10endo} = *J*_{9endo,10exo} = 4.2 Hz; 9-H_{exo}, 10-H_{exo}); 1.69, 2.19 (jeweils m; 1-, 8-H); 2.39 (br. d, *J*_{2,7} = 8.8 Hz; 2-H); 2.43 (≈ td, *J*_{6,7} = 7.8, *J*_{7,11anti} = 1.4 Hz; 7-H); 3.10 (s, CH₃); 4.50 (d; 6-H); 7.28–7.65 (m; 2 C₆H₅).

3,endo-6-Diphenyl-4-oxa-exo-tricyclo[6.2.1.0^{2,7}]undec-2-en-5-on (34): 316 mg (1.00 mmol) **10** wurden 4 h unter Stickstoff mit 112 mg (1.00 mmol) Kalium-*tert*-butoxid in 10 ml absol. Dimethylsulfoxid gerührt, wobei Verfärbung nach Braunschwarz eintrat. Man verdünnte mit 5 ml Dichlormethan, filtrierte über eine Kieselgelsäule (Merck 0.2–0.5, 20 × 1.5 cm), destillierte die Lösungsmittel i. Vak. ab und nahm den braunschwarzen, teerigen Rückstand mit wenig Ether und Essigester auf. Nach 1 d hatten sich 60 mg (19%) **34** abgeschieden; Schmp. nach Umlösen aus Essigester 182–183 °C. — IR (KBr): 1750 cm⁻¹ (C=O). — MS (70 eV): *m/e* = 316 (9%, M⁺), 119 (10), 118 (100), 105 (22), 90 (14), 77 (17). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.40 (dq, *J*_{11syn,11anti} = 10.1, *J*_{1,11anti} = *J*_{7,11anti} = *J*_{8,11anti} = 1.6 Hz;

11-H_{anti}), 1.43 (m; 9-H_{endo} oder 10-H_{endo}), 1.68–1.80 (m; 10-H_{endo} oder 9-H_{endo}, 9-H_{exo} oder 10-H_{exo}, 11-H_{syn}), 1.86 (\approx tt, $J \approx 12$ und ≈ 4.5 Hz; 10-H_{exo} oder 9-H_{exo}), 2.03 (br. d, $J_{8,9} = 3.6$ Hz; 8-H), 2.75 (dd, $J_{6,7} = 14.3$ Hz; 7-H), 3.27 (br. d, $J_{1,10exo} = 3.8$ Hz; 1-H), 3.47 (d; 6-H), 7.20–7.56 (m, 2 C₆H₅).

C₂₂H₂₀O₂ (316.4) Ber. C 83.52 H 6.37 Gef. C 83.75 H 6.23

(SR)-/[(1RS,2RS,3RS,4SR)-2-Benzoylbicyclo[2.2.1]hept-3-yl]phenyllessigsäure-methylester (12): Man kochte 159 mg (0.502 mmol) 10 in 7 ml absol. Methanol und 3 Tropfen konz. Schwefelsäure 2 h unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen goß man auf Eis/Wasser, filtrierte nach 1 h den entstandenen Niederschlag ab und löste aus Methanol um, wobei 125 mg (71%) 12 als farblose Kristalle mit Schmp. 138–140°C anfielen. – IR (KBr): 1735 (Ester-C=O), 1673 cm⁻¹ (Benzoyl-C=O). – MS (70 eV): $m/e = 348$ (3%, M⁺), 199 (65), 133 (65), 105 (100), 91 (17), 77 (43). – ¹H-NMR: Tab. 2; chemische Verschiebungen in CDCl₃: $\delta = 1.18$ –1.25 (2H), 1.43 (7'-H_{anti}), 1.52–1.66 (2H), 1.77 (7'-H_{syn}), 2.18 (1'-H), 2.45 (4'-H); 3.10–3.18 (2H), 3.36 (2-H), 3.68 (OCH₃).

(RS)-/[(1RS,2RS,3RS,4SR)-2-Benzoylbicyclo[2.2.1]hept-3-yl]phenyllessigsäure-methylester (35): Darstellung aus 34 wie bei 12 beschrieben. Ausb. 81%, Schmp. 159–161°C. – IR (KBr): 1750 (Ester-C=O), 1685 cm⁻¹ (Benzoyl-C=O). – MS (70 eV): $m/e = 348$ (9%, M⁺), 200 (11), 199 (69), 133 (59), 105 (100), 91 (15), 77 (47), 66 (11). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.20$ –1.30 (m; 5'-H_{endo}, 6'-H_{endo}), 1.35 (dq, $J_{7'syn,7'anti} = 10.0$, $J_{1',7'anti} = J_{3',7'anti} = J_{4',7'anti} = 1.5$ Hz, 7'-H_{anti}), 1.35–1.51 (m; 5'-H_{exo}, 6'-H_{exo}), 1.18 (dq, $J_{1',7'syn} = J_{4',7'syn} = J_{5'endo,7'syn} = J_{6'endo,7'syn} = 1.5$ Hz; 7'-H_{syn}), 1.89 (br. d, $J_{4',5'exo} = 4.3$ Hz; 4'-H), 2.62 (m; 1'-H), 2.97 (ddd, $J_{2,3'} = 11.7$, $J_{2,3'} = 4.5$ Hz; 3'-H), 3.35 (s; OCH₃), 3.42 (d; 2-H), 3.52 (br. t; 2'-H), C₆H₅: 7.28 (1 *p*-H), 7.35 (2 *m*-H), 7.40 (2 *o*-H), 7.49 (2 *m*-H), 7.56 (1 *p*-H), 8.00 (2 *o*-H).

C₂₃H₂₄O₃ (348.4) Ber. C 79.28 H 6.94 12: Gef. C 79.45 H 6.72

35: Gef. C 79.27 H 7.02

3,exo-6-Diphenyl-4-oxa-exo-tricyclo[6.2.1.0^{2,7}]undeca-2,9-dien-5-on (13): 940 mg (10.2 mmol) Norbarnadien und 238 mg (0.95 mmol) 1a wurden in 10 ml Tetrachlormethan 4 d auf 45–50°C erwärmt. Eine IR-Bande der Lösung bei 2105 cm⁻¹ zeigte das intermediäre Auftreten eines Keten-Derivats an. Aus dem noch warmen Gemisch schieden sich farblose Kristalle ab. Man engte die Lösung i. Vak. auf die Hälfte ein, filtrierte den Feststoff ab und erhielt nach seiner Umkristallisation aus Essigester 130 mg (43%) 13 mit Schmp. 210°C. – IR (KBr): 1750 cm⁻¹ (C=O). – MS (70 eV): $m/e = 314$ (19%, M⁺), 195 (11), 181 (22), 179 (13), 178 (13), 167 (11), 166 (15), 165 (24), 152 (10), 118 (58), 115 (21), 105 (100), 91 (21), 90 (37), 89 (21), 77 (84), 51 (15).

C₂₂H₁₈O₂ (314.4) Ber. C 84.05 H 5.77 Gef. C 83.52 H 6.01

(SR)-/[(1SR,2RS,3RS,4RS)-2-Benzoylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-3-yl]phenyllessigsäure-methylester (14): Wie bei 12 beschrieben, erhielt man aus 314 mg (1.00 mmol) 13 253 mg (73%) 14 in Form farbloser Nadeln mit Schmp. 153–155°C. – IR (KBr): 1738 (Ester-C=O), 1672 cm⁻¹ (Benzoyl-C=O). – MS (70 eV): $m/e = 346$ (3%, M⁺), 249 (11), 221 (21), 197 (60), 115 (21), 105 (100), 91 (20), 77 (52), 65 (46), 57 (11), 44 (11), 41 (14), 39 (11). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.58$ (dq, $J_{7'anti,7'syn} = 8.7$, $J_{1',7'anti} = J_{3',7'anti} = J_{4',7'anti} = 1.6$ Hz; 7'-H_{anti}); 1.78 (br. d; 7'-H_{syn}); 2.77, 3.07 (jeweils m; 1'-,4'-H); 3.10 (ddd; 3'-H); 3.33 (dd, $J_{2,3'} = 4.5$, $J_{1,2'} = 3.3$ Hz; 2'-H); 3.50 (d, $J_{2,3'} = 11.7$ Hz, 2-H); 3.67 (s; CH₃); 5.72, 6.45 (jeweils dd, $J_{5,6'} = 5.4$, $J_{1,6'} = J_{4,5'} = 3.0$ Hz; 5',6'-H); 6.90–7.60 (m; 2 C₆H₅).

C₂₃H₂₂O₃ (346.4) Ber. C 79.75 H 6.40 Gef. C 79.41 H 6.51

4a,5,6,7-Tetrahydro-1,4-diphenylcyclopenta[c]pyran-3(4H)-on (15)

a) Man erhitzte 714 mg (2.85 mmol) **1a** und 1.02 g (15.0 mmol) Cyclopenten in 20 ml Tetrachlorethylen in einem Laborautoklaven auf 100°C. Zwecks IR-Kontrolle des Reaktionsverlaufs unterbrach man von Zeit zu Zeit. Eine Bande, die auf eine Ketenzwischenstufe hindeutete, trat nicht auf. Die Absorption bei 2340 cm⁻¹ geht auf CO₂ zurück, das aus dem Eigenzerfall von **1a** stammt. Nach 10 Tagen war **1a** vollständig verschwunden. Die aus der erkalteten Lösung ausgefallenen Kristalle erwiesen sich als **15**. Umlösen aus Aceton ergab 33 mg (4%) farblose Nadeln mit Schmp. 196–197°C.— IR (KBr): 1754 cm⁻¹ (C=O). — MS (70 eV): *m/e* = 290 (6%, M⁺), 118 (100), 105 (19), 91 (10), 90 (23), 77 (18).

C₂₀H₁₈O₂ (290.4) Ber. C 82.72 H 6.25 Gef. C 82.21 H 6.46

b) Man erhitzte 125 mg (0.50 mmol) **1a**, 680 mg (10.0 mmol) Cyclopenten, 1 ml Trifluoressigsäure und 1 ml Trifluoracetanhydrid in 13 ml Tetrachlormethan 3 d unter Rückfluß. Dann engte man i. Vak. ein und nahm den dunkelbraunen öligen Rückstand mit 3 ml Essigester auf. Es schieden sich 25 mg (17%) farblose Kristalle ab, identisch mit **15** aus a).

4,4a,5,6,7,8,9,10-Octahydro-1,exo-4-diphenyl-3H-cycloocta[c]pyran-3-on (19): Bei 20°C rührte man 125 mg (0.50 mmol) **1a** und 550 mg (5.00 mmol) *trans*-Cycloocten³⁵⁾ in 10 ml Tetrachlormethan. IR-Spektroskopisch war eine Bande bei 2090 cm⁻¹ nachweisbar. Sie hatte nach ca. 3 h ihre maximale Intensität erreicht. Erhitzen auf ca. 50°C brachte sie innerhalb 1 h zum Verschwinden. Man engte i. Vak. ein und nahm den gelben, öligen Rückstand mit 4 ml Essigester auf. Innerhalb weniger Tage fielen 81 mg (49%) **19** in Form farbloser Kristalle aus, die nach Umlösen aus Aceton bei 153–154°C schmolzen. — IR (KBr): 1755 cm⁻¹ (C=O). — MS (70 eV): *m/e* = 332 (6%, M⁺), 118 (100), 105 (26), 77 (15), 56 (11). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.45–2.00 (m; 11H), 2.42 (m; 1H), 2.81 (m; 1H), 3.92 (d, *J*_{4,4a} = 2 Hz; 4-H), 7.24–7.50 (m; 2C₆H₅).

C₂₃H₂₄O₂ (332.4) Ber. C 83.10 H 7.28 Gef. C 82.50 H 7.30

Als man einen Ansatz gleicher Größe bei 20°C mit 1 ml Trifluoressigsäure und 0.1 ml Trifluoracetanhydrid behandelte, war die Reaktion sofort beendet, und man isolierte 16% **19**.

(trans-2-Benzoylcyclooctyl)phenylelessigsäure-methylester (18): Man rührte 250 mg (1.00 mmol) **1a**, 110 mg (1.00 mmol) *trans*-Cycloocten und 1 ml Methanol in 5 ml Tetrachlormethan bei 20°C. Nach 1 h engte man i. Vak. ein und nahm den Rückstand in wenig Methanol auf. Es fielen 243 mg (67%) **18** in Form farbloser Kristalle aus, die nach Umlösen aus Methanol bei 111–112°C schmolzen. — IR (KBr): 1739 (Ester-C=O), 1670 cm⁻¹ (Benzoyl-C=O). — MS (70 eV): *m/e* = 364 (1%, M⁺), 332 (17), 304 (21), 215 (10), 118 (10), 117 (10), 105 (100), 91 (15), 77 (33), 55 (10). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.10–1.94 (m; 12H), 3.15 (br. q, *J* ≈ 7.5 Hz; 1-H), 3.48 (ddd, *J* = 10.9, 5.8, 3.2 Hz; 2-H), 3.51 (s; CH₃), 3.59 (d, *J*_{1,CHC₆H₅} = 8.0 Hz; CHC₆H₅); CHC₆H₅: 6.96 (*p*-H), 7.04 (*m*-H), 7.21 (*o*-H); COC₆H₅: 7.33 (*m*-H), 7.45 (*p*-H), 7.64 (*o*-H).

C₂₄H₂₈O₃ (364.5) Ber. C 79.09 H 7.74 Gef. C 78.98 H 7.67

Das ¹H-NMR-Spektrum des rohen Reaktionsprodukts enthält einige weitere Signale, die auf das Vorliegen von **18** und seinem Diastereomeren mit invertierter Konfiguration am phenyltragenden Chiralitätszentrum im Verhältnis 2:1 hinweisen: δ = 3.27 (m; 1-H), 3.40 (s; CH₃), 3.48 (m; 2-H), 3.52 (d, *J*_{1,CHC₆H₅} = 7.5 Hz; CHC₆H₅).

(trans-2-Benzoylcyclooctyl)phenyllessigsäure (17)

a) Man rührte bei 20°C 250 mg (1.00 mmol) **1a** und 220 mg (2.00 mmol) *trans*-Cycloocten in 10 ml Ether. Nach 3 h setzte man Wasser zu, worauf sich ein farbloser, voluminöser Niederschlag (132 mg, 38%) von **17** mit Schmp. 188–190°C abschied. — IR (KBr): 2400–3300 (breit, OH), 1690 (Carboxyl-C=O), 1668 cm⁻¹ (Benzoyl-C=O). — MS (70 eV): *m/e* = 350 (0.6%, M⁺), 332 (9), 304 (17), 215 (10), 133 (10), 118 (23), 105 (100), 91 (25), 77 (41), 67 (10), 55 (12), 41 (11). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.24–1.56 (m; 5H), 1.56–1.98 (m; 7H), 3.20 (br. q, *J* \approx 8 Hz; 1-H), 3.51 (ddd, *J* = 8.7, 6.0, 2.8 Hz; 2-H), 3.56 (d, *J*_{1,CHC₆H₅} = 8.5 Hz; CHC₆H₅); CHC₆H₅: 6.95 (*p*-H), 7.03 (*m*-H), 7.24 (*o*-H); COC₆H₅: 7.30 (*m*-H), 7.43 (*p*-H), 7.61 (*o*-H).

C₂₃H₂₆O₃ (350.5) Ber. C 78.83 H 7.48 Gef. C 78.58 H 7.43

b) 180 mg (0.49 mmol) **18** wurden mit 112 mg (2.0 mmol) Kaliumhydroxid in 7 ml Wasser und 14 ml Methanol 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen säuerte man mit konz. Salzsäure an, wobei sich 123 mg (71%) farblose Kristalle abschieden, die sich als identisch mit dem Produkt aus Versuch a) erwiesen.

cis- (**21a**) und *trans*-3,4-Dihydro-3,4,6-triphenyl-2H-pyran-2-on (**21b**) sowie 3,4-Dihydro-3,5,6-triphenyl-2H-pyran-2-on (**22**): 2.38 g (9.51 mmol) **1a** und 10.4 g (100 mmol) Styrol sowie 20 mg Phenothiazin als Polymerisationsinhibitor wurden in 350 ml Tetrachlorethen unter Rückfluß gekocht. Ein IR-Spektrum der Lösung nach 8 h enthielt eine Bande bei 2100 cm⁻¹, die nach 17 h nicht mehr vorhanden war. Nach insgesamt 24 h destillierte man die Hälfte des Lösungsmittels ab. Nach dem Erkalten schieden sich 588 mg (19%) **21a** als farblose Kristalle ab, die nach Umlösen aus Aceton und dann Essigester bei 216–217°C schmolzen (Lit.¹³) 220–222°C). Die Mutterlauge wurde i. Vak. vollständig eingengt und der ölige Rückstand mit Eisessig/Petrolether aufgenommen, woraus 163 mg (5%) **21b** als farblose Kristalle fielen, die nach Umlösen aus Eisessig/Petrolether (Sdp. 60–90°C) bei 135–136°C schmolzen (Lit.¹³) 136°C). — IR (KBr): 1762 (**21a**), 1765 cm⁻¹ (**21b**) (jeweils C=O). — Das ¹H-NMR-Spektrum [(CD₃)₂SO] des bei vollständigem Einengen der Reaktionslösung erhaltenen Rohprodukts zeigt drei Signalsätze im Intensitätsverhältnis 2.1:2.1:1.0, die **21a**, **21b** bzw. **22** zuzuordnen sind. Mit 3,5-Dinitrobenzoesäure als Standard wurde die Ausbeute NMR-analytisch zu 76% bestimmt. — ¹H-NMR (CDCl₃): **21a**: δ = 4.00 (dd, *J*_{3,4} = 7.1, *J*_{4,5} = 5.8 Hz; 4-H), 4.36 (d; 3-H), 6.19 (d; 5-H), 6.75–7.83 (3 C₆H₅). **21b**: δ = 4.04 (d, *J*_{3,4} = 8.4 Hz; 3-H), 4.12 (dd, *J*_{4,5} = 4.1 Hz; 4-H), 6.03 (d; 5-H); **22**: δ = 3.12 (dd, *J*_{4,4} = 17.0, *J*_{3,4} = 7.0 Hz) und 3.19 (dd, *J*_{3,4} = 11.2 Hz) (4-H₂), 4.15 (dd; 3-H).

erythro-5-Oxo-2,3,5-triphenylpentansäure-methylester (**24a**): 326 mg (1.00 mmol) **21a** und ein Tropfen konz. Schwefelsäure wurden in 30 ml Methanol 2 h unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen goß man auf Eis/Wasser, löste die auskristallisierte farblose Festsubstanz aus Methanol um und isolierte 285 mg (80%) **24a** mit Schmp. 177°C (Lit.¹³) 177–178°C). — IR (KBr): 1728 (Ester-C=O), 1678 cm⁻¹ (Benzoyl-C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.93 (dd, *J*_{4,4} = 16.5, *J*_{3,4} = 3.5 Hz) und 3.23 (dd, *J*_{3,4} = 9.0 Hz) (4-H₂), 3.37 (s; CH₃), 4.00 (d, *J*_{2,3} = 11.5 Hz; 2-H), 4.15 (ddd; 3-H), 7.1–7.8 (m; 3 C₆H₅).

threo-5-Oxo-2,3,5-triphenylpentansäure-methylester (**24b**): Darstellung analog zu **24a** aus **21b**, Ausb. 79%, Schmp. nach Umlösen aus Methanol 154–155°C (Lit.¹³) 155°C). — IR (KBr): 1728 (Ester-C=O), 1678 cm⁻¹ (Benzoyl-C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.40 (dd, *J*_{4,4} = 16.3, *J*_{3,4} = 4.0 Hz) und 3.53 (dd, *J*_{3,4} = 9.7 Hz) (4-H₂), 3.68 (s; CH₃), 3.96 (d, *J*_{2,3} = 10.7 Hz; 2-H), 4.11 (ddd; 3-H), 6.9–7.6 (m; 3 C₆H₅).

erythro- und threo-5-Oxo-2,4,5-triphenylpentansäure-methylester (23)

a) Aus **22**: Durch Umkristallisation des Rohprodukts der Styrol-Addition wurde ein großer Teil von **21a** abgetrennt. Den Rückstand der Mutterlauge kochte man in Methanol, das einen Tropfen konz. Schwefelsäure enthielt, 2 h unter Rückfluß, goß dann auf Eis/Wasser, extrahierte mit Ether, entsäuerte durch Extraktion der Etherphase mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung, trocknete und engte i. Vak. ein. Der Rückstand schied bei der Behandlung mit Methanol die Hauptmenge von **24b** kristallin ab, und die eingeeengte Mutterlauge bestand laut ¹H-NMR-Spektrum hauptsächlich aus den beiden **23**-Isomeren im Verhältnis 1.5:1. — ¹H-NMR (CDCl₃): Überschußisomeres: δ = 2.23 (ddd, $J_{3,3} = 14.0$, $J_{2,3}$ und $J_{3,4} = 6.5$ und 7.9 Hz) und 2.85 (dt, $J_{2,3} = J_{3,4} = 7.9$ Hz) (3-H₂), 3.50 (t) und 4.38 (≈ t) (2-, 4-H); 3.58 (s; CH₃); Unterschußisomeres: δ = 2.54 und 2.58 (AB-Spektrum eines dt bzw. eines ddd, $J_{3,3} = 14.0$ Hz; 3-H₂), 3.42 (t, ΣJ zu 3-H₂ = 15.6 Hz) und 4.38 (t, ΣJ zu 3-H₂ = 14.6 Hz) (2-, 4-H); 3.48 (s; CH₃); beide Isomere: δ = 7.1–8.0 (3 C₆H₅).

b) Aus *1,2-Diphenyl-2-propen-1-on und Phenyllessigsäure*: In Analogie zur früheren Synthese von **24a, b**¹³⁾ gab man zu einer aus 450 mg (19.5 mmol) Natrium hergestellten Lösung von Natriumamid in 100 ml flüssigem Ammoniak bei –78 °C 1.33 g (9.78 mmol) Phenyllessigsäure, rührte 25 min, setzte dann 2.03 g (9.76 mmol) *1,2-Diphenyl-2-propen-1-on*³⁶⁾ zu, rührte 50 min, neutralisierte dann mit 1.20 g (22.4 mmol) NH₄Cl – alles bei –78 °C – und ließ aufwärmen, wobei das Ammoniak verdampfte. Der Rückstand wurde mit Ether und 2 N HCl aufgenommen, die Etherphase mit MgSO₄ getrocknet und i. Vak. eingeeengt. Man nahm das Produkt in 50 ml Methanol auf, gab 1 ml konz. Schwefelsäure zu, kochte 6 h unter Rückfluß, destillierte bei 15 Torr 35 ml Methanol ab, goß auf Eis/Wasser, extrahierte mit Ether, entsäuerte die Etherphase mit NaHCO₃-Lösung, trocknete die Etherphase und engte i. Vak. ein. Der Rückstand wog 600 mg und enthielt aufgrund des ¹H-NMR-Spektrums hauptsächlich die beiden **23**-Isomeren im Verhältnis 2.5:1 mit dem gleichen Isomeren im Überschuß wie bei a) und daneben Phenyllessigsäure-methylester sowie *1,2-Diphenyl-2-propen-1-on*.

D. cis,trans-1,5-Cyclooctadien

endo-7-Benzoyl-1-phenyltricyclo[4.4.0.0^{3,10}]decan-2-on (41): Zu 500 mg (2.00 mmol) **1a** in 12 ml Tetrahydrofuran gab man unter Rühren bei 20 °C portionsweise eine ca. 50proz. Lösung von *cis,trans-1,5-Cyclooctadien*³⁷⁾ in Pentan, wobei rasch eine Bande bei 2090 cm⁻¹ im IR-Spektrum der Reaktionslösung auftauchte und allmählich wieder abnahm. Als die Bildung dieser Bande nicht mehr beobachtet wurde (nach 2 h), waren auch die **1a**-Banden nicht mehr erkennbar. Man engte i. Vak. ein und brachte das zurückbleibende gelbliche Öl mit Chloroform/Pentan im Eisbad zur Kristallisation. Zweimaliges Umfällen mit Chloroform/Pentan und Umlösen aus Methanol erbrachte 454 mg (69%) farbloses **41** mit Schmp. 125 °C. — IR (KBr): 1774 (Cyclobutanon-C=O), 1680 (Benzoyl-C=O) cm⁻¹. — MS (70 eV): $m/e = 330$ (3%, M⁺), 180 (52), 155 (28), 128 (49), 120 (24), 115 (24), 105 (100, C₆H₅CO), 91 (45), 77 (80), 55 (28), 44 (22), 41 (24). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.72–1.85 (m; 3H), 2.20–2.44 (m; 4H), 2.58 (br. dt, $J = 13.0$ und 9.7 Hz; 1H), 2.69 (br. t, $J = 6.2$ Hz; 1H), 2.89 (br. s; 1H), 3.19 (br. t, $J = 6.0$ Hz; 1H), 3.47 (br. d, $J = 11.5$ Hz; 1H), 7.18–7.50 (m; 2 C₆H₅). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 20.0, 20.3, 20.6, 28.4 (jeweils t; C-4, -5, -8, -9); 28.3, 41.2, 47.5, 58.4 (jeweils d; C-3, -6, -7, -10); 70.3 (s; C-1); 201.8 (s; Benzoyl-CO); 210.4 (s; C-2); 2 C₆H₅: 127.1, 128.1, 128.4, 128.6 (jeweils d; *o*-C, *m*-C); 127.2, 132.8 (jeweils d; *p*-C); 135.4, 138.6 (jeweils s; *ipso*-C).

C₂₃H₂₂O₂ (330.4) Ber. C 83.60 H 6.71 Gef. C 83.49 H 6.54

E. Cyclopropene und Cyclobuten

3,7-Diphenyl-2(5H)-oxepinon (42a): Nach Closs und Krantz³⁸⁾ erzeugte man aus 23.0 g (300 mmol) Allylchlorid über einen Zeitraum von 4 h Cyclopropen, das mit Stickstoff aus dem Reaktionskolben getrieben, zur Entfernung von NH₃ durch 4 N H₂SO₄ und ein mit P₄O₁₀ auf Glaswolle beschicktes Trockenrohr geführt und schließlich in die auf 0°C gekühlte Lösung von 500 mg (2.00 mmol) **1a** in 35 ml Tetrahydrofuran geleitet wurde. Die IR-spektroskopische Reaktionskontrolle gab keinen Hinweis auf eine Ketenzwischenstufe und zeigte den vollständigen Umsatz von **1a** nach 3 h an. Das Solvens wurde i. Vak. entfernt und der kristalline Rückstand aus Isopropylalkohol umgelöst. Ausb. 453 mg (86%) farbloses **42a** mit Schmp. 73–74°C. – IR (KBr): 1716 cm⁻¹ (C=O). – MS (70 eV): *m/e* = 262 (10%, M⁺), 128 (8), 106 (8), 105 (100), 102 (7), 77 (27), 51 (7). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.95 (t, *J*_{4,5} = *J*_{5,6} = 7.2 Hz; 5-H₂), 6.20 (t; 6-H), 6.90 (t; 4-H), 7.20–7.75 (m; 2 C₆H₅). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 23.5 (t; C-5); 111.0 (d; C-6); 124.7, 127.5, 128.3, 128.5 (jeweils d; *o*- und *m*-C von C₆H₅); 128.1, 128.8 (jeweils d; *p*-C von C₆H₅); 133.6, 133.9, 136.8 (jeweils s; C-3, *ipso*-C von C₆H₅); 142.3 (d; C-4); 152.1 (s; C-7); 165.2 (s; C-2).

3,7-Diphenyl-2(3H)-oxepinon (46a): 400 mg (1.52 mmol) **42a** wurden in möglichst wenig Dichlormethan gelöst und über eine mit basischem Aluminiumoxid (Akt. I) gefüllte Säule (15 × 1.5 cm) mit Petrolether/Ethylacetat (10:1) als Laufmittel chromatographiert. Nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. nahm man den öligen Rückstand mit Petrolether und wenig Chloroform auf, worauf sich farblose Kristalle abschieden. Nach Umkristallisieren aus Isopropylalkohol Ausb. 72 mg (18%), Schmp. 98–100°C. – IR (KBr): 1770 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.91 (br. d, *J*_{3,4} = 5.3 Hz; 3-H), 6.00 (dd, *J*_{4,5} = 9.0 Hz; 4-H), 6.50 (ddd, *J*_{3,5} = 2.0, *J*_{5,6} = 5.6 Hz; 5-H), 6.65 (dd, *J*_{3,6} = 0.9 Hz; 6-H), 7.30–7.55 (m; 8 arom. H), 7.78 (m; 2 arom. H).

C₁₈H₁₄O₂ (262.3) Ber. C 82.41 H 5.39 **42a:** Gef. C 82.42 H 5.33
46a: Gef. C 83.54 H 5.48

7-(4-Nitrophenyl)-3-phenyl-2(5H)-oxepinon (42b): Wie bei der Darstellung von **42a** wurden 402 mg (1.36 mmol) **1b** mit Cyclopropen umgesetzt. Zweimaliges Umlösen des Rohprodukts aus CCl₄/CHCl₃ (6:1) erbrachte 248 mg (59%) **42b** in gelblichen Kristallen mit Schmp. 183–186°C. – IR (KBr): 1717 cm⁻¹ (C=O). – MS (70 eV): *m/e* = 307 (61%, M⁺), 279 (23), 278 (13), 232 (11), 203 (10), 202 (18), 157 (17), 151 (36), 150 (100), 129 (40), 128 (41), 127 (19), 120 (12), 115 (12), 104 (19), 102 (14), 77 (14), 76 (18). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.12 (t, *J*_{4,5} = *J*_{5,6} = 7.0 Hz; 5-H₂), 6.47 (t; 6-H), 6.95 (t; 4-H), 7.39 (s; C₆H₅), 7.80 und 8.24 (AA'BB'-Spektrum 4-NO₂C₆H₄).

3-(4-Nitrophenyl)-7-phenyl-2(5H)-oxepinon (42c): Wie bei der Darstellung von **42a** wurden 500 mg (1.69 mmol) **1c** mit Cyclopropen umgesetzt. Dreimaliges Umlösen des gelben Rohprodukts aus CCl₄ ergab 364 mg (70%) **42c** in gelblichen Kristallen mit Schmp. 104–105°C. – IR (KBr): 1720 cm⁻¹ (C=O). – MS (70 eV): *m/e* = 307 (4%, M⁺), 157 (5), 128 (7), 106 (8), 105 (100), 77 (22), 51 (5). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.10 (t, *J*_{4,5} = 7.0 Hz; 5-H₂), 6.27 (t; 6-H), 7.13 (t; 4-H), 7.41 und 7.63 (jeweils m; 3 bzw. 2 Phenyl-H), 7.63 und 8.22 (AA'BB'; 4-NO₂C₆H₄).

C₁₈H₁₃NO₄ (307.3) Ber. C 70.35 H 4.26 N 4.56 **42b:** Gef. C 70.98 H 4.30 N 5.06
42c: Gef. C 71.23 H 4.50 N 4.82

7-(4-Methoxyphenyl)-3-phenyl-2(5H)-oxepinon (42d): Wie bei der Darstellung von **42a** wurden 1.40 g (4.99 mmol) **1d** mit Cyclopropen umgesetzt. Die Umkristallisation des Rohprodukts aus Isopropylalkohol lieferte 1.05 g (72%) farbloses **42d** mit Schmp.

121–122°C.— IR (KBr): 1727 cm^{-1} (C=O). — MS (70 eV): $m/e = 292$ (14%, M^+), 135 (100), 105 (28), 102 (24), 77 (32), 45 (15). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.98$ (t, $J_{4,5} = J_{5,6} = 7.1$ Hz; 5-H₂), 3.82 (s; CH₃), 6.10 (t; 6-H), 6.94 (t; 4-H), 6.90 und 7.56 (AA'BB'-Spektrum; 4-CH₃OC₆H₄), 7.20–7.50 (m; C₆H₅).

7-(4-Methoxyphenyl)-3-phenyl-2(3H)-oxepinon (46d): 500 mg (1.71 mmol) **42d** wurden in wenig Chloroform gelöst und über eine Säule (15 × 1.5 cm) mit basischem Aluminiumoxid (Akt. I) mit Petrolether/Ethylacetat (10:1) chromatographiert. Die erste Fraktion enthielt **46d**, von dem nach Umlösen aus Isopropylalkohol 210 mg (42%) als farblose Kristalle mit Schmp. 144–145°C anfielen. — IR (KBr): 1757 cm^{-1} (C=O). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.85$ (s; CH₃), 3.88 (d, $J_{3,4} \approx 5$ Hz; 3-H), 5.92 (m; 4-H), 6.32–6.61 (m; 5-, 6-H), 6.95 und 7.67 (AA'BB'-Spektrum; 4-CH₃OC₆H₄), 7.40 (s; C₆H₅).

3-(4-Methoxyphenyl)-7-phenyl-2(5H)-oxepinon (42e): Wie bei der Darstellung von **42a** wurden 350 mg (1.25 mmol) **1e** mit Cyclopropen umgesetzt. Zweimaliges Umlösen des Rohprodukts aus Isopropylalkohol erbrachte 270 mg (74%) **42e** in farblosen Kristallen mit Schmp. 105–106°C. — IR (KBr): 1715 cm^{-1} (C=O). — MS (70 eV): $m/e = 292$ (22%, M^+), 105 (100), 77 (23). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.99$ (t, $J_{4,5} = J_{5,6} = 7.0$ Hz; 5-H₂), 3.79 (s; CH₃), 6.23 (t; 6-H), 6.87 (t; 4-H), 6.89 und 7.40 (AA'BB'-Spektrum; 4-CH₃OC₆H₄), C₆H₅: 7.27–7.48 (m; 3H) und 7.55–7.72 (m; 2H).

$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_3$ (292.3) Ber. C 78.06 H 5.52 **42d**: Gef. C 77.84 H 5.56
42e: Gef. C 78.45 H 5.44
46d: Gef. C 78.19 H 5.54

3,7-Bis(4-methoxyphenyl)-2(5H)-oxepinon (42f): Wie bei der Darstellung von **42a** wurden 1.10 g (3.54 mmol) **1f** mit Cyclopropen umgesetzt. Die Umkristallisation des Rohprodukts aus Isopropylalkohol lieferte 610 mg (53%) farbloses **42f** mit Schmp. 128–129°C.— IR (KBr): 1722 cm^{-1} (C=O). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.96$ (t, $J_{4,5} = J_{5,6} = 7.2$ Hz; 5-H₂), 3.82 (br. s, 2 CH₃), 6.10 (t; 6-H), 6.77–7.04 (m; 4-H, 4 arom. H), 7.25–7.68 (m; 4 arom. H).

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (322.4) Ber. C 74.52 H 5.63 Gef. C 74.80 H 5.69

5,5-Dimethyl-3,7-diphenyl-2(5H)-oxepinon (43a): 3,3-Dimethylcyclopropen³⁹⁾ bereitete man aus 1-Brom-2,2-dimethylcyclopropan und dieses abweichend vom bekannten Weg⁴⁰⁾ aus 1,1-Dibrom-2,2-dimethylcyclopropan⁴¹⁾ durch Umsetzung mit Triphenylzinnhydrid in siedendem Pentan (62% Ausbeute). In einem Laborautoklaven wurden 200 mg (2.94 mmol) 3,3-Dimethylcyclopropen und 750 mg (3.00 mmol) **1a** in 20 ml Tetrahydrofuran 5 d auf 110°C erhitzt. Nach dem Abkühlen entfernte man das Solvens i. Vak. und brachte den braunen öligen Rückstand durch wenig Isopropylalkohol zur Kristallisation. 2maliges Umlösen aus Isopropylalkohol führte zu 89 mg (10%) **43a** in Form farbloser Nadeln mit Schmp. 95–96°C. — IR (KBr): 1717 cm^{-1} (C=O). — MS (70 eV): $m/e = 290$ (3%, M^+), 185 (7), 157 (5), 142 (5), 129 (8), 115 (5), 106 (7), 105 (100), 91 (5), 77 (23). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.45$ (s; 2 CH₃), 5.92 (s; 6-H), 6.73 (s; 4-H), 7.25–7.55 (m; 8 arom. H), 7.70 (m; 2 arom. H).

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (290.3) Ber. C 82.74 H 6.25 Gef. C 82.67 H 6.39

5,5-Dimethyl-3-phenyl-7-(4-pyridinyl)-2(5H)-oxepinon (43g): 251 mg (1.00 mmol) **1g** und 132 mg (1.94 mmol) 3,3-Dimethylcyclopropen wurden in 18 ml Tetrahydrofuran in einem Autoklaven auf 120°C erhitzt. Nach 27 h ließ man abkühlen und verdampfte das Solvens i. Vak. Aus dem öligen braunen Rückstand schied sich nach einigen Tagen **43g** ab und wurde 2mal aus Isopropylalkohol umgelöst. Man isolierte 60 mg (20%) farblose Kristalle

mit Schmp. 155–157°C. – IR (KBr): 1721 cm^{-1} (C=O). – MS (70 eV): $m/e = 291$ (30%, M^+), 185 (59), 157 (33), 142 (18), 129 (32), 106 (100), 78 (30). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.48$ (s, 2 CH_3), 6.22 (s, 6-H), 6.73 (s, 4-H), 7.40 (br. s, C_6H_5), 7.65 (m, Pyridinyl-3,5-H), 8.70 (br. m wegen eingeschränkter Rotation, Pyridinyl-2,6-H).

$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{NO}_2$ (291.4) Ber. C 78.33 H 5.88 N 4.81 Gef. C 78.37 H 5.96 N 5.20

4-Methyl- (44) und 6-Methyl-3,7-diphenyl-2(5H)-oxepinon (45): Nach Fisher und Applequist⁴²⁾ erzeugte man aus 23.1 g (302 mmol) Methallylchlorid über einen Zeitraum von 6 h 1-Methyl-1-cyclopropen, das mit Stickstoff aus dem Reaktionskolben getrieben, zur Entfernung von NH_3 durch 2 N H_2SO_4 und dann durch ein Trockenrohr mit CaSO_4 geführt und schließlich bei 20°C in die Lösung von 250 mg (1.00 mmol) **1a** in 20 ml Tetrahydrofuran geleitet wurde. Die IR-spektroskopische Kontrolle gab keinen Hinweis auf eine Ketenzwischenstufe und zeigte den vollständigen Umsatz von **1a** nach 7 h an. Das Abdampfen des Solvens i. Vak. ließ ein gelbliches Öl zurück, das laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum hauptsächlich aus **44** und **45** im Verhältnis 2:3 bestand. Durch Behandlung mit Pentan und wenig Chloroform bildeten sich 180 mg (65%) eines Kristallisats des gleichen Isomerenverhältnisses. Fraktioniertes Umlösen aus Isopropylalkohol bewerkstelligte die vollständige Trennung von **44** (Schmp. 81–82°C, letzte Umkristallisation aus Petrolether/Ethylacetat) und **45** (Schmp. 126–128°C). – IR (KBr): **45**: 1712 cm^{-1} (C=O). – MS (70 eV): **45**: $m/e = 276$ (9%, M^+), 105 (100), 77 (28). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): **44**: $\delta = 1.86$ (s; CH_3), 2.97 (d, $J_{5,6} = 7.2$ Hz; 5- H_2), 6.28 (t; 6-H), 7.2–7.8 (m, 2 C_6H_5). **45**: $\delta = 2.00$ (s; CH_3), 3.02 (d, $J_{4,5} = 7.2$ Hz; 5- H_2), 7.07 (t; 4-H), 7.25–7.55 (m; 2 C_6H_5). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): **45**: $\delta = 19.6$ (q; CH_3); 31.4 (t; C-5); 124.5 (s; C-6); 124.6, 127.3, 128.0 (Doppelbande), 128.3, 128.4 (jeweils d; *o*-, *m*- und *p*-C von C_6H_5); 133.6, 134.1, 136.5 (jeweils s; C-3, *ipso*-C von C_6H_5); 142.1 (d; C-4); 146.6 (s; C-7); 165.6 (s; C-2).

$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (276.3) Ber. C 82.59 H 5.83 **44**: Gef. C 82.82 H 5.92
45: Gef. C 82.56 H 5.57

5,6-Dihydro-3,8-diphenyl-2H-oxocin-2-on (47): 5 ml flüssiges Cyclobuten⁴³⁾ wurden auf 2.00 g (8.00 mmol) **1a** in 20 ml Tetrahydrofuran in einem Laborautoklaven kondensiert. Man erhitzte das Gemisch auf 110°C und kontrollierte den Reaktionsablauf IR-spektroskopisch durch Probenentnahme. Nach 3 d ließ man abkühlen, filtrierte einen schwarzen

Tab. 10. Experimentelle Einzelheiten zu den Röntgenstrukturanalysen

Verbindung	10	19	41
Kristallgröße [mm]	0.35 × 0.6 × 0.2	0.6 × 0.85 × 0.9	0.7 × 0.75 × 0.35
Anzahl gemessener Intensitäten	2914	3430	4430
Anzahl beobachteter Reflexe $F > 3\sigma(F)$	2751	3392	3871
Anzahl der Strukturaktoren, deren Phasenbeziehungen zur Strukturaufklärung führten	200	200	200
R_{aniso}	0.038	0.041	0.060

Feststoff ab und engte i. Vak. ein. Den braunschwarzen, teerartigen Rückstand chromatographierte man an Kieselgel mit Dichlormethan, wobei 47 in der 1. Fraktion erhalten war. Umlösen aus Isopropylalkohol führte zu 580 mg (26%) 47 in Form gelblicher verfilzter

Tab. 11. Ortsparameter $\times 10^4$; $U_{ij} \times 10^3$ der anisotropen Temperaturfaktoren in \AA^2 (Standardabweichungen) von 10. Die U_{ij} sind definiert für $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{12}hka^*b^*)]$

Atom	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C(1)	1810(1)	-1170(2)	5316(2)	37(1)	37(1)	40(1)	-1(1)	11(1)	6(1)
C(2)	1286(1)	-277(2)	5945(1)	29(1)	33(1)	32(1)	-1(1)	5(1)	-2(1)
C(3)	891(1)	990(2)	5581(1)	27(1)	35(1)	33(1)	-2(1)	8(1)	0(1)
O(4)	556(1)	1749(1)	6498(1)	36(1)	44(1)	37(1)	-0(1)	12(1)	9(1)
C(5)	820(1)	1528(2)	7820(2)	37(1)	45(1)	39(1)	-2(1)	13(1)	-1(1)
C(6)	1456(1)	387(2)	8304(1)	37(1)	42(1)	30(1)	5(1)	11(1)	1(1)
C(7)	1370(1)	-940(2)	7300(1)	30(1)	33(1)	39(1)	5(1)	10(1)	-2(1)
C(8)	2022(1)	-2100(2)	7385(2)	38(1)	36(1)	46(1)	8(1)	8(1)	5(1)
C(9)	1674(1)	-3475(2)	6525(2)	56(1)	32(1)	72(1)	3(1)	16(1)	3(1)
C(10)	1506(1)	-2830(2)	5111(2)	51(1)	39(1)	60(1)	-11(1)	8(1)	6(1)
C(11)	2487(1)	-1373(2)	6511(2)	32(1)	42(1)	48(1)	2(1)	10(1)	7(1)
C(31)	725(1)	1793(2)	4310(1)	24(1)	36(1)	36(1)	3(1)	4(1)	0(1)
C(32)	586(1)	3365(2)	4208(2)	39(1)	36(1)	44(1)	1(1)	3(1)	1(1)
C(33)	454(1)	4095(2)	2999(2)	46(1)	40(1)	59(1)	14(1)	1(1)	-1(1)
C(34)	466(1)	3277(2)	1884(2)	39(1)	66(1)	44(1)	19(1)	1(1)	-4(1)
C(35)	585(1)	1715(2)	1961(2)	39(1)	65(1)	35(1)	2(1)	6(1)	-1(1)
C(36)	703(1)	971(2)	3159(2)	31(1)	42(1)	38(1)	0(1)	6(1)	1(1)
O(50)	521(1)	2250(2)	8523(1)	63(1)	79(1)	47(1)	-8(1)	23(1)	22(1)
C(61)	2226(1)	1159(2)	8620(1)	37(1)	42(1)	29(1)	-3(1)	9(1)	-2(1)
C(62)	2807(1)	508(2)	9582(2)	46(1)	53(1)	35(1)	3(1)	5(1)	-0(1)
C(63)	3532(1)	1094(3)	9839(2)	41(1)	72(1)	44(1)	-7(1)	0(1)	4(1)
C(64)	3688(1)	2358(3)	9160(2)	40(1)	75(1)	51(1)	-18(1)	12(1)	-12(1)
C(65)	3111(1)	3035(2)	8234(2)	55(1)	56(1)	48(1)	-5(1)	17(1)	-16(1)
C(66)	2384(1)	2440(2)	7959(2)	44(1)	43(1)	36(1)	-1(1)	8(1)	-4(1)

Tab. 12. Ortsparameter $\times 10^4$; $U_{ij} \times 10^3$ der anisotropen Temperaturfaktoren in \AA^2 (Standardabweichungen) von 19 (U_{ij} wie in Tab. 11)

Atom	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C(1)	1934(2)	3495(1)	1481(2)	43(1)	34(1)	34(1)	9(1)	17(1)	13(1)
C(2)	2004(2)	4461(1)	2799(2)	57(1)	33(1)	46(1)	6(1)	24(1)	13(1)
C(3)	706(2)	4177(2)	3411(2)	66(1)	43(1)	45(1)	5(1)	31(1)	20(1)
C(4)	-843(2)	4255(2)	2303(2)	66(1)	51(1)	71(1)	10(1)	37(1)	28(1)
C(5)	-1597(2)	3365(2)	779(2)	52(1)	61(1)	60(1)	19(1)	21(1)	29(1)
C(6)	-1604(2)	1992(2)	966(2)	39(1)	51(1)	55(1)	8(1)	16(1)	15(1)
C(7)	-324(2)	1535(1)	661(2)	41(1)	39(1)	36(1)	4(1)	13(1)	13(1)
C(8)	1295(2)	2164(1)	1692(2)	39(1)	32(1)	31(1)	4(1)	17(1)	11(1)
C(9)	2248(2)	1606(1)	2692(2)	36(1)	34(1)	30(1)	4(1)	14(1)	7(1)
O(10)	3801(1)	2234(1)	3513(1)	38(1)	39(1)	36(1)	11(1)	11(1)	5(1)
C(11)	4513(2)	3224(1)	2961(2)	40(1)	36(1)	40(1)	5(1)	17(1)	6(1)
O(11)	5829(1)	3692(1)	3700(2)	42(1)	55(1)	61(1)	13(1)	11(1)	-1(1)
C(12)	3550(2)	3629(1)	1471(2)	44(1)	32(1)	39(1)	9(1)	20(1)	7(1)
C(13)	3622(2)	2962(1)	14(2)	37(1)	42(1)	38(1)	9(1)	20(1)	8(1)
C(14)	3762(2)	1744(2)	-87(2)	69(1)	48(1)	49(1)	14(1)	35(1)	21(1)
C(15)	3841(2)	1187(2)	-1433(2)	68(1)	53(1)	60(1)	3(1)	36(1)	18(1)
C(16)	3789(2)	1842(2)	-2700(2)	51(1)	75(1)	42(1)	-1(1)	24(1)	10(1)
C(17)	3651(2)	3054(2)	-2616(2)	54(1)	72(1)	38(1)	15(1)	21(1)	10(1)
C(18)	3564(2)	3611(2)	-1277(2)	44(1)	49(1)	43(1)	14(1)	19(1)	10(1)
C(91)	1978(2)	330(1)	3152(2)	40(1)	33(1)	30(1)	5(1)	13(1)	9(1)
C(92)	641(2)	-217(1)	3385(2)	45(1)	41(1)	47(1)	10(1)	23(1)	13(1)
C(93)	414(2)	-1416(2)	3814(2)	53(1)	45(1)	64(1)	17(1)	31(1)	7(1)
C(94)	1517(2)	-2062(2)	4038(2)	64(1)	38(1)	64(1)	19(1)	26(1)	12(1)
C(95)	2851(2)	-1530(2)	3829(2)	54(1)	44(1)	61(1)	17(1)	20(1)	22(1)
C(96)	3086(2)	-336(1)	3391(2)	40(1)	43(1)	46(1)	13(1)	17(1)	13(1)

Nadelchen mit Schmp. 91–92°C. – IR (KBr): 1740 cm^{-1} (C=O). – MS (70 eV): m/e = 276 (3%, M^+), 172 (13), 171 (100, $M - C_6H_5CO$), 170 (51), 153 (15), 144 (24), 116 (69), 115 (82), 105 (78, C_6H_5CO), 77 (39), 51 (12). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.54–2.70 (m; 5-H₂, 6-H₂), 5.91 (t, $J_{6,7}$ = 7.3 Hz; 7-H), 6.20 (t, $J_{4,5}$ = 5.5 Hz; 4-H), 7.20–7.35 (m; 8 arom. H), 7.46 (m, 2 arom. H).

$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (276.3) Ber. C 82.59 H 5.83 Gef. C 82.39 H 5.62

Tab. 13. Ortsparameter $\times 10^4$; $U_{ij} \times 10^3$ der anisotropen Temperaturfaktoren in \AA^2 (Standardabweichungen) von 41 (U_{ij} wie in Tab. 11)

Atom	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Molekül I									
C(1)	5135(1)	9251(2)	7181(2)	53(2)	50(2)	58(2)	-6(1)	16(1)	-6(1)
C(2)	4760(2)	353(3)	7327(2)	67(2)	57(2)	62(2)	-4(2)	25(2)	-6(2)
C(3)	5366(2)	734(3)	8028(2)	65(2)	56(2)	86(2)	-21(2)	13(2)	-9(2)
C(4)	5268(2)	219(3)	8918(2)	72(2)	75(2)	71(2)	-24(2)	10(2)	3(2)
C(5)	4917(2)	9054(3)	8756(2)	67(2)	79(2)	54(2)	-8(2)	14(2)	-1(2)
C(6)	5059(1)	8409(3)	7934(2)	50(2)	57(2)	54(2)	-6(2)	10(1)	-11(1)
C(7)	5688(2)	7645(3)	8134(2)	64(2)	54(2)	64(2)	-11(2)	7(2)	-8(2)
C(8)	6292(2)	8341(3)	8593(3)	51(2)	71(2)	103(3)	-12(2)	1(2)	2(2)
C(9)	6405(2)	9351(3)	8023(3)	51(2)	76(2)	119(3)	-18(2)	20(2)	-13(2)
C(10)	5780(2)	9973(3)	7523(2)	55(2)	57(2)	96(2)	-13(2)	28(2)	-13(2)
C(11)	4995(2)	8734(3)	6263(2)	78(2)	49(2)	57(2)	3(1)	22(2)	2(2)
C(12)	5484(2)	8650(3)	5750(2)	100(3)	78(2)	67(2)	5(2)	36(2)	8(2)
C(13)	5336(3)	8176(4)	4904(3)	145(4)	110(4)	71(3)	12(3)	48(3)	33(3)
C(14)	4710(3)	7788(4)	4573(3)	175(6)	98(3)	59(2)	-8(2)	22(3)	30(3)
C(15)	4215(2)	7863(4)	5064(3)	127(4)	105(3)	75(3)	-23(2)	-7(2)	-2(3)
C(16)	4361(2)	8338(3)	5915(2)	92(3)	89(3)	63(2)	-14(2)	12(2)	-8(2)
O(20)	4247(1)	782(2)	6967(1)	67(1)	74(2)	78(1)	1(1)	15(1)	14(1)
O(70)	5705(2)	6672(2)	9499(2)	173(3)	99(2)	64(2)	5(2)	-16(2)	-33(2)
C(70)	5562(2)	6637(3)	8689(2)	81(2)	63(2)	61(2)	1(2)	-1(2)	0(2)
C(71)	5228(1)	5608(3)	8244(2)	56(2)	54(2)	71(2)	0(2)	13(2)	6(2)
C(72)	5120(2)	4694(3)	8779(2)	66(2)	65(2)	80(2)	8(2)	23(2)	16(2)
C(73)	4804(2)	3722(3)	8401(3)	69(2)	58(2)	127(3)	8(2)	42(2)	4(2)
C(74)	4604(2)	3648(3)	7500(3)	68(2)	61(2)	131(3)	-15(2)	23(2)	-8(2)
C(75)	4709(2)	4541(3)	6965(2)	73(2)	75(2)	84(2)	-20(2)	5(2)	-5(2)
C(76)	5021(2)	5523(3)	7332(2)	70(2)	57(2)	68(2)	-4(2)	9(2)	-2(2)
Molekül II									
C(1)	7427(1)	3545(3)	7310(2)	46(2)	55(2)	52(2)	-3(1)	7(1)	-3(1)
C(2)	7764(2)	2401(3)	7206(2)	59(2)	62(2)	75(2)	-16(2)	3(2)	-4(2)
C(3)	7569(2)	1963(3)	8047(2)	67(2)	48(2)	92(3)	6(2)	10(2)	-7(2)
C(4)	8091(2)	2336(3)	8847(2)	63(2)	64(2)	78(2)	18(2)	10(2)	7(2)
C(5)	8386(1)	3494(3)	8656(2)	51(2)	60(2)	58(2)	4(2)	7(1)	1(1)
C(6)	7904(1)	4266(2)	8021(2)	44(1)	49(2)	49(2)	0(1)	11(1)	-5(1)
C(7)	7462(1)	5036(3)	8487(2)	53(2)	56(2)	50(2)	-2(1)	12(1)	3(1)
C(8)	7111(2)	4331(3)	9100(2)	63(2)	77(2)	62(2)	5(2)	27(2)	8(2)
C(9)	6691(2)	3393(3)	8575(2)	51(2)	80(2)	77(2)	14(2)	21(2)	-4(2)
C(10)	6982(1)	2829(3)	7833(2)	46(2)	61(2)	73(2)	6(2)	8(1)	-9(1)
C(11)	7141(1)	4239(3)	6510(2)	58(2)	66(2)	48(2)	-6(2)	4(1)	-7(2)
C(12)	6490(2)	4638(3)	6366(2)	56(2)	91(3)	59(2)	11(2)	2(1)	-1(2)
C(13)	6255(2)	5370(4)	5668(2)	66(2)	133(4)	78(2)	34(2)	-1(2)	7(2)
C(14)	6665(2)	5680(4)	5090(3)	89(3)	148(4)	71(2)	39(3)	-5(2)	2(3)
C(15)	7308(2)	5264(4)	5209(2)	85(3)	149(4)	58(2)	23(2)	14(2)	-11(3)
C(16)	7551(2)	4550(3)	5915(2)	66(2)	106(3)	56(2)	7(2)	11(2)	1(2)
O(20)	7995(1)	1984(2)	6613(2)	105(2)	85(2)	96(2)	-32(2)	25(2)	9(2)
O(70)	8105(1)	5970(2)	9750(2)	122(2)	92(2)	66(2)	-19(1)	-1(1)	-8(2)
C(70)	7877(2)	6006(3)	8951(2)	66(2)	66(2)	63(2)	-13(2)	13(2)	7(2)
C(71)	8012(2)	7009(3)	8415(2)	62(2)	57(2)	83(2)	-11(2)	25(2)	1(2)
C(72)	8377(2)	7916(3)	8809(3)	71(2)	78(3)	128(3)	-34(3)	32(2)	-11(2)
C(73)	8482(2)	8882(4)	8380(4)	92(3)	70(3)	215(6)	-22(3)	62(3)	-24(2)
C(74)	8251(2)	8958(3)	7488(4)	100(3)	69(3)	208(5)	20(3)	87(3)	-1(2)
C(75)	7900(2)	8065(3)	7040(3)	107(3)	73(3)	134(4)	28(3)	51(3)	12(2)
C(76)	7778(2)	7100(3)	7506(3)	87(3)	55(2)	101(3)	7(2)	31(2)	2(2)

F. Experimentelles zur Röntgenstrukturanalyse

Transparente Kristalle der Verbindungen erhielt man durch Umlösen aus Essigsäureethylester (10, 19) und Methanol (41). Ihre Zellparameter wurden auf der Basis von 15 Reflexen auf einem Syntex-P3-Vierkreisdiffraktometer bestimmt. Messung der Intensitäten: ω -scan, Mo- K_{α} , 1° Scanbreite, $2\Theta_{\max} = 55^{\circ}$. Die Auswertung erfolgte mit dem Programmsystem SHELXTL 83 auf einer Eclipse S/250. Durch Direkte Methoden ließen sich die Vorzeichen der in Tab. 10 angegebenen Anzahl der Strukturparameter und damit die Atompositionen festlegen. Die Verfeinerungen der Parameter mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate führten zu den aufgeführten *R*-Werten (H-Atome isotrop). Die Positionen der Wasserstoffatome wurden geometrisch berechnet und mit konstantem *U* bei den Verfeinerungen berücksichtigt.

- 1) Über einen Teil der Ergebnisse haben wir in Kurzmitteilungen berichtet: ^{1a)} 1. Mittel.: M. Christl, U. Lanzendörfer und S. Freund, *Angew. Chem.* **93**, 686 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 674 (1981). — ^{1b)} 2. Mittel.: M. Christl, U. Lanzendörfer, K. Peters, E.-M. Peters und H. G. von Schnering, *Tetrahedron Lett.* **24**, 353 (1983).
- 2) Aus der Dissertation U. Lanzendörfer, Univ. Würzburg 1984.
- 3) W. Steglich, E. Buschmann, G. Gansen und L. Wilschowitz, *Synthesis* **1977**, 252.
- 4) J. Balcar, G. Chrisam, F. X. Huber und J. Sauer, *Tetrahedron Lett.* **24**, 1481 (1983).
- 5) M. Christl, H.-J. Lüddecke, A. Nagyrevi-Neppel und G. Freitag, *Chem. Ber.* **110**, 3745 (1977).
- 6) M. Christl und S. Freund, *Chem. Ber.* **118**, 979 (1985).
- 7) Vgl. die Zitate 6, 8 und 9 in Lit.⁶⁾
- 8) M. Christl, Vortrag auf der Chemiedozententagung 1984 in Konstanz.
- 9) H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, 2. Aufl., S. 114, Thieme, Stuttgart 1983.
- 10) J. H. Markgraf und P.-T. Leung, *J. Chem. Educ.* **47**, 707 (1970), und dort zit. Lit.
- 11) R. Huisgen, P. H. J. Ooms, M. Mingin und N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 3951 (1980).
- 12) K. Beck, A. Höhn, S. Hünig und F. Prokschy, *Chem. Ber.* **117**, 517 (1984); S. Hünig und F. Prokschy, ebenda **117**, 534 (1984).
- 13) R. B. Meyer und C. R. Hauser, *J. Org. Chem.* **27**, 1067 (1962), und dort zit. Lit.
- 14) P. S. Engel, C. J. Nalepa, D. W. Horsey, D. E. Keys und R. T. Grow, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 7102 (1983).
- 15) J. P. Snyder und D. N. Harpp, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 7821 (1976).
- 16) P. S. Engel, *Chem. Rev.* **80**, 99 (1980), und dort zit. Lit.
- 17) R. B. Woodward und R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **81**, 797 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 781 (1969); M. J. S. Dewar, *Angew. Chem.* **83**, 859 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 761 (1971).
- 18) M. B. Rubin, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 7791 (1981), und dort zit. Lit.
- 19) R. Huisgen, F. Mietzsch, G. Boche und H. Seidl, *Organic Reaction Mechanisms, Spec. Publ. Chem. Soc. [London]* **19**, 3 (1965).
- 20) E. L. Allred und J. C. Hinshaw, *Chem. Commun.* **1969**, 1021.
- 21) J. Sauer und R. Sustmann, *Angew. Chem.* **92**, 773 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 779 (1980).
- 22) S. W. Benson, *Thermochemical Kinetics*, 2. Aufl., S. 273, John Wiley & Sons, New York, London, Sydney, Toronto 1976.
- 23) A. Greenberg und J. F. Liebman, *Strained Organic Molecules*, S. 72, 94, Academic Press, New York, San Francisco, London 1978.
- 24) Abgeschätzt aus Angaben bei M. Christl, *Angew. Chem.* **93**, 515 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 647 (1981).
- 25) H.-D. Martin, M. Kunze, H.-D. Beckhaus, R. Walsh und R. Gleiter, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 3069.
- 26) R. Gleiter, *Top. Curr. Chem.* **86**, 197 (1979).
- 27) P. Bischof und E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* **53**, 1677 (1970).
- 28) P. Bischof, J. A. Hashmall, E. Heilbronner und V. Hornung, *Helv. Chim. Acta* **52**, 1745 (1969).

- 29) C. Batich, O. Ermer, E. Heilbronner und J. R. Wiseman, *Angew. Chem.* **85**, 302 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 312 (1973).
- 30) J. W. Rabalais und R. J. Colton, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenomena* **1**, 83 (1972).
- 31) Vgl. die Angaben bei J. Geitner, R. Huisgen und R. Sustmann, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 881.
- 32) G. Oehme, G. Fischer und A. Schellenberger, *Chem. Ber.* **100**, 425 (1967).
- 33) V. N. Gupta und T. R. Seshadri, *Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A* **44**, 223 (1956) [*Chem. Abstr.* **51**, 7335 (1957)].
- 34) ^{34a)} T. J. Katz, R. J. Roth, N. Acton und E. J. Carnahan, *Org. Synth.* **53**, 157 (1973). – ^{34b)} R. J. Roth und T. J. Katz, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 4770 (1972).
- 35) J. Graefe, M. Mühlstädt und P. Kuhl, *Z. Chem.* **10**, 191 (1970).
- 36) J.-L. Gras, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 2111; statt 1,3,5-Trioxan wurde Paraformaldehyd eingesetzt, Reaktionszeit 48 h.
- 37) J. A. Deyrup und M. Betkouski, *J. Org. Chem.* **37**, 3561 (1972); J. Leitich, *Tetrahedron* **38**, 1303 (1982).
- 38) G. L. Closs und K. D. Krantz, *J. Org. Chem.* **31**, 638 (1966).
- 39) P. Binger, *Synthesis* **1974**, 190.
- 40) D. Seyferth, H. Yamazaki und D. L. Alleston, *J. Org. Chem.* **28**, 703 (1963).
- 41) P. S. Skell und A. Y. Garner, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 3409 (1956).
- 42) F. Fisher und D. E. Applequist, *J. Org. Chem.* **30**, 2089 (1965).
- 43) D. Seebach in *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)*, 4. Aufl., Bd. IV/4, S. 1, Thieme, Stuttgart 1971.

[247/84]