

Additionen von Benzvalen an Nitriloxide. Eine Synthese für Benzvalen-3-carbonitril

Manfred Christl^{*a}, Brigitte Mattauch^a, Hermann Irngartinger^b
und Annette Goldmann^b

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

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg^b,
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

Eingegangen am 26. Juli 1985

2,4,6-Trimethylbenzotriloxyd, Benzotriloxyd und Knallsäure ergaben mit Benzvalen (1) in hohen Ausbeuten die Δ^2 -Isoxazoline 2a–c. Durch Konkurrenzexperimente wurde das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der Additionen von Benzotriloxyd an 1 und Norbornen $k_{\text{Benzvalen}}/k_{\text{Norbornen}} \approx 1$ bestimmt. Das Knallsäure-Addukt 2c ließ sich in der folgenden einfachen Reaktionssequenz in Benzvalen-3-carbonitril (4) umwandeln: Ringöffnung durch Natrium-methoxyd zum β -Hydroxynitril 3, dessen Tosylierung und schließlich Eliminierung von Toluol-sulfonsäure mit Kalium-*tert*-butoxyd. – Mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse wurden für das Bicyclo[1.1.0]butan-Gerüst von 2b der Interplanarwinkel zu 111.8° und die Länge der Zentralbindung zu 1.464 \AA ermittelt.

Additions of Benzvalene to Nitrile Oxides.

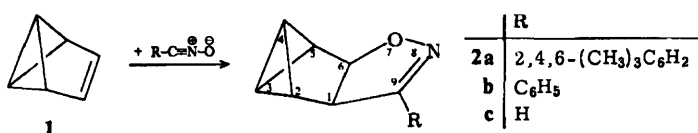
A Synthesis for Benzvalene-3-carbonitrile

2,4,6-Trimethylbenzotrile oxide, benzotrile oxide, and fulminic acid undergo cycloaddition to benzvalene (1) to give the Δ^2 -isoxazolines 2a–c in high yields. By means of competition experiments the ratio of the rate constants for the reactions of 1 and norbornene with benzotrile oxide has been determined to be $k_{\text{benzvalene}}/k_{\text{norbornene}} \approx 1$. The adduct 2c of fulminic acid was transformed to benzvalene-3-carbonitrile (4) by the following simple sequence: ring opening by sodium methoxide to yield the β -hydroxycarbonitrile 3, tosylation of 3, and, finally, elimination of toluenesulfonic acid with potassium *tert*-butoxide. – From the X-ray structure analysis of 2b the dihedral angle and the length of the central bond of the bicyclo[1.1.0]butane moiety have been determined to be 111.8° and 1.464 \AA , respectively.

Norbornen addiert sich viel rascher an 1,3-Dipole des Diazoniumbetain- und Nitriliumbetain-Typs als Cyclohexen. Bei Diazomethan, Phenylazid, Diphenylnitrilimin und Benzotriloxyd betragen die Konkurrenzkonstanten $5050^1)$, $5700^2)$, $210^3)$ und $6100^4)$. Da Benzvalen (1) wie Norbornen über das Strukturelement des Cyclopentens verfügt, erwarteten wir glatt verlaufende Cycloadditionen mit obigen 1,3-Dipolen und fanden sie auch^{5,6)}. Hier berichten wir im Detail über die Umsetzungen von 1 mit Nitriloxiden.

A. Addition von Benzo- und 2,4,6-Trimethylbenzonitriloxid sowie von Knallsäure an 1

Das stabile 2,4,6-Trimethylbenzonitriloxid wurde in etherischem Benzvalen (**1**) gelöst und erbrachte nach 15 Stunden bei 20°C mit 97% Ausbeute das Δ^2 -Isoxazolin **2a**. Benzonitriloxid, aus Benzhydroximoylchlorid in Gegenwart von **1** durch Triethylamin freigesetzt⁷⁾, lieferte 88% **2b**. Ganz analog dazu bildete sich ausgehend von der aus Formhydroximoyliodid erzeugten Knallsäure⁸⁾ das unsubstituierte Isoxazolin **2c** mit 60% Ausbeute.



Die Struktur von **2b** wird durch die Röntgenstrukturanalyse (Abschnitt D) belegt. In den ¹H-NMR-Spektren findet sich der für Δ^2 -Isoxazoline typische⁹⁾ starke Unterschied zwischen den chemischen Verschiebungen von 1-H und 6-H ($\Delta\delta = 1.19, 1.30$ ppm). Dagegen absorbieren 2-H und 5-H sowie 3-H und 4-H in einem verhältnismäßig engen Bereich ($\delta = 2.0 - 2.6$), und nur bei **2b** und **2c** konnten die betreffenden Signale aufgrund der charakteristischen Vicinalkopplung $J_{3,4} \approx 9$ Hz wenigstens paarweise zugeordnet werden. Eine Unterscheidung innerhalb der Paare wäre durch Entkopplungsexperimente in einem Hochfeldspektrum möglich. Die ¹³C-chemischen Verschiebungen der Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan-Systeme von **2b** und **2c** sind außerordentlich ähnlich und offenbaren so nur eine sehr geringe Fernwirkung der Phenylgruppe in **2b**. Lediglich am C-6-Signal von **2b** tritt mit ca. 3 ppm ein bemerkenswerter Tieffeldeffekt auf, der vermutlich die durch die Heteroatome vermittelte Elektronenanziehung des Phenylrests signalisiert. Es gelang nicht, die Banden von C-2 und C-5 zu unterscheiden, weil die Kopplung dieser C-Atome mit 9-H in **2c** nicht aufgelöst ist. Dagegen sind die Banden von C-3 und C-4 jeweils spezifisch durch ihre Kopplungen mit 1-H und 6-H identifizierbar – ein Kriterium, das wir schon mehrfach angewandt haben¹⁰⁾. Gegenüber dem Spektrum des unsubstituierten Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexans treten an C-3 Tieffeldverschiebungen um 5.8 und 6.8 ppm und an C-4 Hochfeldverschiebungen um 1.0 und 0.8 ppm zutage. Damit übt der anellierte Δ^2 -Isoxazolinring stärkere Effekte auf diese C-Atome aus als ein Cyclopentanring^{10b)}. Im Rahmen des früher vorgeschlagenen Modells zur Deutung der Tieffeldverschiebungen spricht dies für eine gesteigerte Elektronenakzeptorqualität des Heteroim Vergleich zum Homocycclus.

Kürzlich sind mit der Thermolyse von 3-substituierten 4-(Hydroxyimino)-5-oxo- Δ^2 -isoxazolin¹¹⁾ und der Hydrolyse von Trimethylsilancarbonitriloxid¹²⁾ zwei weitere Knallsäurequellen erschlossen und präparativ nutzbar gemacht worden. Neben der Cycloaddition von Knallsäure an Olefine führen auch die Oxidation von *N*-unsubstituierten Isoxazolidinen mit Bleitetraacetat^{13a)} und *N*-Chlorsuccinimid^{13b)}, die Einwirkung von Hydroxyharnstoff auf Crotonaldehyd mit anschließender Säure-Behandlung¹⁴⁾, die Anlagerung von (Trimethylsilyl)nitronaten an Olefine gefolgt von Trimethylsilanol-Eliminierung¹⁵⁾ und die Reduktion von 3-(Phenylsulfonyl)- Δ^2 -isoxazolin¹⁶⁾ zu in 3-Stellung unsubstituierten Δ^2 -Isoxazolin¹⁶⁾.

B. Reaktivität von Benzvalen gegenüber Benzonitriloxid

Nach *Sustmann*¹⁷⁾ ermöglicht die MO-Störungstheorie ein Verständnis der drei Typen von Dipolarophilen-Aktivitätsskalen, die von der Natur des jeweiligen 1,3-Dipols

bestimmt werden. Zum Typ II gehören die Nitriloxide, denen gegenüber sowohl elektronenanziehende als auch elektronenliefernde Substituenten im Dipolarophil reaktionsfördernd wirken. Bei Olefinen mit einem energiereichen HOMO bestimmt dessen Wechselwirkung mit dem LUMO des 1,3-Dipols die Reaktivität. Dies dürfte für Norbornen gelten, da es über ein erstes Ionisationspotential von 8.97 eV¹⁸⁾ verfügt. Seine Additions geschwindigkeit an Benzonitriloxid wird nur noch von der des β -Pyrrolidino styrols übertroffen⁹⁾.

Das im Vergleich mit Norbornen kleinere erste Ionisationspotential von 8.55 eV¹⁹⁾ versprach für Benzvalen (1) eine höhere Reaktivität. In Analogie zu Lit.⁴⁾ haben wir 1 und Norbornen um Benzonitriloxid konkurrieren lassen und folgendes Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten gefunden:

$$\frac{k_{\text{Benzvalen}}}{k_{\text{Norbornen}}} = 0.96$$

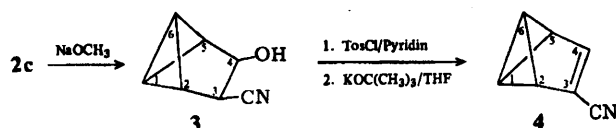
Beide Olefine reagieren also praktisch gleich schnell. Rechnet man die höhere Symmetrie von 1 ein und den Befund, daß im Norbornen nur die *exo*-Seite angegriffen wird²⁰⁾, so ergibt sich die doppelt so hohe Additions geschwindigkeit für die *exo*-Seite der Norbornen-Doppelbindung wie für eine der beiden äquivalenten Seiten der Benzvalen-Doppelbindung. Die Wirkung des energiereicheren HOMOs in 1 sowie die günstigere sterische Situation – 7_{syn}-H im Norbornen schirmt die Doppelbindung stärker ab, als dies 1-H(6-H) in 1 tut – werden somit durch den Faktor „X“⁴⁾ des Norbornens überspielt, der auch für die *exo*-Selektivität verantwortlich ist. Die Ursache des Faktors „X“ ist nach wie vor in der Diskussion. Houk et al.²¹⁾ führen sie auf die optimale antiplanare Anordnung der allylischen CC-Bindungen relativ zu den sich entwickelnden σ -Bindungen im Übergangszustand der Cycloaddition zurück, während Spanget-Larsen und Gleiter²²⁾ die hyperkonjugative Wechselwirkung des π -Orbitals mit den σ -Orbitalen der CH₂-Brücke verantwortlich machen. Im Hinblick auf die Spannungsenergie sollte zwischen den Reaktionen von 1 und Norbornen kein großer Unterschied bestehen. Aufgrund von Modellrechnungen nimmt sie im Norbornenfall im Zuge der Cycloaddition um ca. 5 kcal/mol ab¹⁾. Ein Betrag, der diesem Wert nahe kommen könnte, jedenfalls aber kleiner als 10 kcal/mol ist, läßt sich aus den Spannungsenergien von Benzvalen (1) und Bicyclo[1.1.0]butan abschätzen⁶⁾.

C. Synthese von Benzvalen-3-carbonitril (4) aus 2c

In 3-Stellung unsubstituierte Δ^2 -Isoxazoline gehen unter der Einwirkung von Basen in β -Hydroxycarbonitrile über^{8,15c,23)}. Dieser Verbindungstyp entsteht auch bei der Decarboxylierung von Δ^2 -Isoxazolin-3-carbonsäuren²⁴⁾, bei der Reduktion von 3-(Phenylsulfonyl)- Δ^2 -isoxazolin mit Natriumamalgam²⁵⁾, bei der Einwirkung von Wasser auf 3-(Trimethylsilyl)- Δ^2 -isoxazoline²⁶⁾ sowie bei der Addition von Cyanwasserstoff an Oxirane²⁷⁾. Die formale Eliminierung von Wasser zu Acrylnitrilen wurde durch Acetylierung und dann Thermolyse²⁸⁾ oder Erhitzen mit basischem Aluminiumoxid²³⁾ erzielt.

Unter Anwendung dieser Reaktionsfolge haben wir aus 2c Benzvalen-3-carbonitril (4) synthetisiert. Die Behandlung von 2c mit Natriummethoxid erbrachte mit 39% Aus-

beute 3. Hinsichtlich seiner Umwandlung in 4 hielten wir wegen der zu erwartenden Thermolabilität von 4 die oben zitierten Bedingungen für ungeeignet, weshalb wir aus 3 das *p*-Toluolsulfonat bereiteten (44% Ausbeute) und auf dieses Kalium-*tert*-butoxid einwirken ließen, woraus 4 mit 46% Ausbeute hervorging. Zwar erscheint die Gesamtausbeute über die drei Schritte mit 8% als recht niedrig, jedoch sollte sie noch erheblich zu steigern sein, da bisher keinerlei Optimierung der Bedingungen vorgenommen wurde.



Beim Erhitzen auf 50 °C in Hexadeuteriobenzol geht 4 mit einer Halbwertszeit von ca. elf Stunden in Benzonitril über. Damit ist 4 thermisch etwas stabiler als das unsubstituierte Benzvalen (1), dessen Halbwertszeit bei 50 °C sechs Stunden beträgt²⁹⁾, und erheblich stabiler als 1-Methyl-³⁰⁾, 1-Brom-³¹⁾, 1-Chlor-³¹⁾, 1-(Trimethylsilyl)-³¹⁾, 1-(Methoxycarbonyl)-³¹⁾, 1-(*p*-Tolylsulfonyl)-³¹⁾ und 3-Methylbenzvalen³⁰⁾. Bei 3-Benzvalenylphenylsulfon und Bis(3-benzvalenyl)sulfon wurde hinsichtlich der Umlagerung in die Benzolreihe nichts mitgeteilt³²⁾.

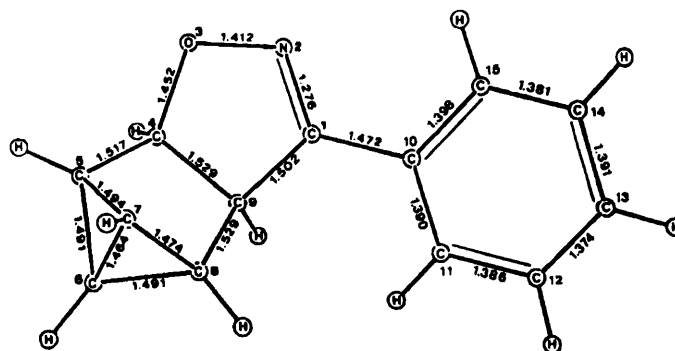
Benzvalen³³⁾ und seine einfachen Derivate^{31,32)} neigen zur Detonation, weshalb wir auf eine sorgfältige Reinigung von 4 verzichteten, obwohl sich bei der Destillation und der sonstigen Handhabung von 20-mg-Mengen der kaum noch verunreinigten Substanz keine spontane Zersetzung ereignete.

Die *cis*-Anordnung der Substituenten in 3 folgt aus NMR-Kriterien^{10c)} wie der Größe der Kopplungskonstanten $J_{3,4} = 6.8$ Hz im ¹H-NMR-Spektrum und der Feinstruktur der Signale von C-1 und C-6 im protonengekoppelten ¹³C-NMR-Spektrum. Typisch für ein Benzvalenderivat absorbieren in 4 1-,6-H und C-1,6 mit $\delta = 4.15$ bzw. 49.1 bei sehr tiefem Feld. Im gleichen Solvens (CDCl₃) liegen die entsprechenden Banden von 1 bei $\delta = 3.85$ und 48.36.^{34a)} Auf der Basis unseres Orbitalmodells zur Deutung der Benzvalen-Anomalie³⁴⁾ muß man annehmen, daß zwar der Energieunterschied zwischen dem π^* -Orbital und dem besetzten a_2 -Orbital des Bicyclo[1.1.0]butan-Systems in 4 kleiner ist als in 1, jedoch fallen auch die Koeffizienten des π^* -Orbitals von 4 wegen des ausgedehnteren π -Elektronensystems kleiner aus als in 1, womit das Ausmaß der Wechselwirkung vergleichbar bleiben könnte.

D. Kristall- und Molekularstruktur von 2b

Im Rahmen unserer Untersuchungen über die Struktur von Bicyclo[1.1.0]butan-Derivaten³⁵⁾ und über die sterischen sowie durch Substituenten bedingten elektronischen Einflüsse auf die Brückenbindung³⁶⁾ in solchen Systemen haben wir die Kristall- und Molekularstruktur von 2b mit Röntgenbeugung untersucht. Der Interplanarwinkel zwischen den beiden Dreiringen ist in definierter Weise durch die Verbrückung mit zwei C-Atomen fixiert. Da die Brückenkopf-Atome Wasserstoffatome tragen, ist das Bindungssystem des Bicyclo[1.1.0]butan-Gerüsts durch keine Substituenteneffekte beeinflusst.

Die Bindungslängen sind in Abb. 1 eingetragen, die auch die Atomnumerierung enthält, wie sie in Abweichung von der systematischen Numerierung für die Struktur-

Abb. 1. Bindungslängen () von **2b**, Standardabweichungen 0.004–0.007 Å

analyse verwendet wurde. Die Bindungswinkel stehen in Tab. 1. Der Interplanarwinkel zwischen den beiden Dreiringen beträgt 111.8° , die Bindungslänge C6–C7 zwischen den Brückenkopfatomen 1.464 Å. Beide Werte passen sehr gut zu den Meßwerten anderer Bicyclo[1.1.0]butan-Derivate, aus denen sich eine direkte Abhängigkeit der Länge der Brückenbindung vom Interplanarwinkel ergibt: Mit zunehmendem Interplanarwinkel nimmt diese Bindungslänge zu^{36,37}. Im Vergleich zu C–C-Bindungen in spannungsfreien Systemen ist auch in **2b** dieser Bindungsabstand sehr kurz.

Tab. 1. Bindungswinkel ($^\circ$) von **2b**, Atomnumerierung siehe Abb. 1

C1–N2–O3	109.8(3)	C5–C6–C8	92.0(3)
N2–C1–C9	114.5(3)	C5–C7–C8	92.6(4)
N2–C1–C10	120.5(3)	C6–C7–C8	61.0(3)
C1–C9–C4	100.4(3)	C6–C8–C7	59.6(3)
C1–C9–C8	114.7(3)	C6–C5–C7	58.7(3)
C9–C1–C10	125.0(3)	C7–C6–C8	60.2(3)
C1–C10–C11	120.1(3)	C5–C7–C6	60.5(3)
C1–C10–C15	121.2(3)	C6–C8–C9	108.7(3)
N2–O3–C4	109.3(3)	C7–C8–C9	110.0(3)
O3–C4–C5	112.4(4)	C10–C11–C12	120.3(4)
O3–C4–C9	105.8(3)	C11–C10–C15	118.7(3)
C4–C5–C6	109.9(4)	C10–C15–C14	120.6(4)
C4–C5–C7	109.1(3)	C11–C12–C13	120.8(4)
C5–C4–C9	101.8(3)	C12–C13–C14	119.5(4)
C4–C9–C8	101.5(3)	C13–C14–C15	120.1(4)
C5–C6–C7	60.7(3)		

Die Ebene durch die Atome C4, C5, C8 und C9 bildet mit dem Isoxazolinring (C1, N2, O3, C4, C9) einen Winkel von 117.3° . Dadurch erlangt das Brückenkopfatom C7 kurze Kontakte zu C1, N2 und O3 (3.171(5), 3.455(5), 3.112(5) Å). Der Phenylring weicht nur um 5.7° von einer koplanaren Anordnung mit dem Isoxazolinring ab, so daß gute Konjugationsmöglichkeiten bestehen. Die Bindungslängen stehen damit in Einklang.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit und Herrn Prof. Dr. W. Lüttke, Universität Göttingen, für ein Protonen-gekoppeltes ^{13}C -NMR-Spektrum von **2b**.

Experimenteller Teil

^1H -NMR: Varian A 60 und EM 390, Bruker WM 400. – ^{13}C -NMR: Bruker WH 90 und WM 400. – IR: Beckman AccuLab 4. – UV: Zeiss RPQ 20C. – MS: AEI MS 902, Varian MAT CH 7. – Elementaranalysen: Carlo Erba Strumentatione Elemental Analyzer 1106. – Molmasse: Mechrolab Dampfdruckosmometer 301 A. – Schmelzpunkte (nicht korrigiert): Mikroheiztisch der Fa. Reichert, Wien.

9-(2,4,6-Trimethylphenyl)-7-oxa-8-azatetracyclo[4.3.0.0^{2,4}.0^{3,5}]non-8-en (2a): 1.00 g (6.20 mmol) 2,4,6-Trimethylbenzonnitriloxid³⁸) wurden in 15 ml etherischem Benzvalen (**1**) (9.0 mmol) aufgelöst und 15 h bei Raumtemp. aufbewahrt. Nach dem Eindampfen hinterblieben 1.45 g (97%) **2a** als farblose Kristalle mit Schmp. 96–100 °C, nach Umlösen aus Methanol/Wasser 101–103 °C. – ^1H -NMR (CCl_4): δ = 2.0–2.6 (m; 2-, 3-, 4-, 5-H), 2.27 (s; 3 CH_3), 3.64 (br. d, $J_{1,6}$ = 8.5 Hz; 1-H), 4.94 (br. d; 6-H), 6.78 (br. s; 2 arom. H).

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{NO}$ (239.3) Ber. C 80.30 H 7.16 N 5.85

Gef. C 80.04 H 7.14 N 6.00 Molmasse 236 (osmometr. in Benzol)

9-Phenyl-7-oxa-8-azatetracyclo[4.3.0.0^{2,4}.0^{3,5}]non-8-en (2b): Dem Gemisch aus 20 ml etherischem **1** (13.0 mmol) und 2.0 ml (14.5 mmol) Triethylamin fügte man unter Eiskühlung und Rühren innerhalb von 5 min tropfenweise 1.56 g (10.0 mmol) Benzhydroximoylchlorid³⁹) in 10 ml Ether zu. Man rührte 1 h, extrahierte mit Wasser, trocknete und engte die Etherphase ein. Es hinterblieben 2.04 g bräunliche Kristalle, nach Umlösen aus Cyclohexan 1.27 g **2b** in farblosen Kristallen mit Schmp. 110–111 °C. Aus dem Mutterlaugenrückstand destillierten bei 140–160 °C (Bad)/0.001 Torr weitere 0.47 g reines **2b** (Gesamtausbe. 88%). – UV (Cyclohexan): λ_{max} (log ϵ) = 265 (4.05), 271 (sh, 4.03), 280 (sh, 3.82), 285 (sh, 3.63), 291 nm (sh, 2.96). – MS (20 eV): m/z = 197 (100%, M^+), 196 (26), 168 (43), 167 (17), 158 (13), 119 (35), 78 (22), 66 (22). – ^1H -NMR (CCl_4): δ = 2.05 und 2.20 (br. AB-Spektrum, $J_{3,4}$ \approx 9 Hz; 3-, 4-H), 2.48 (br. s; 2-, 5-H), 3.79 (br. d, $J_{1,6}$ = 7.9 Hz; 1-H), 4.98 (br. d; 6-H), C_6H_5 : 7.1–7.5 (3H), 7.5–7.9 (2H). – ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 1.36 (dtd, $^1J_{\text{C,H}}$ = 218.8 Hz, $^3J_{\text{C-4,1-H}} \approx ^3J_{\text{C-4,6-H}} \approx 7.8$ Hz, $^2J_{\text{C-4,3-H}} = 3.8$ Hz; C-4), 8.24 (dddt, $^1J_{\text{C,H}}$ = 217.8 Hz, $^2J_{\text{C-3,4-H}} = 3.8$ Hz, weitere Kopplungen 1.2 und 2mal 0.8 Hz; C-3), 37.68 (ddqd, $^1J_{\text{C,H}}$ = 170.3 Hz, $^3J_{\text{C-2,5-H}}$ oder $^3J_{\text{C-5,2-H}} = 14.3$ Hz, weitere Kopplungen 3mal 4.1 und 1.9 Hz; C-2 oder C-5), 39.79 (\approx ddquint, $^1J_{\text{C,H}}$ = 170.2 Hz, $^3J_{\text{C-5,2-H}}$ oder $^3J_{\text{C-2,5-H}} = 13.3$ Hz, weitere Kopplungen 4mal \approx 4.1 Hz; C-5 oder C-2), 56.07 (dt, $^1J_{\text{C,H}}$ = 142.5 Hz, weitere Kopplungen 2mal 5.6 Hz; C-1), 88.74 (dtd, $^1J_{\text{C,H}}$ = 158.0 Hz, weitere Kopplungen 2mal 5.5 und 0.7 Hz; C-6), 156.09 (s; C-9), C_6H_5 : 126.21 und 128.38 (*o*-C, *m*-C), 129.47 (*p*-C), 129.60 (*ipso*-C).

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NO}$ (197.2) Ber. C 79.17 H 5.62 N 7.10 Gef. C 79.28 H 5.75 N 7.14

7-Oxa-8-azatetracyclo[4.3.0.0^{2,4}.0^{3,5}]non-8-en (2c): Unter Stickstoff gab man zu 1.56 g (20.0 mmol) **1** und 1.00 g NaHCO_3 in 45 ml Ether bei 0 °C in 1 min 3.22 g (18.8 mmol) Formhydroximoyliodid⁸) in 20 ml Ether. Unter Rühren tropfte man bei 0 °C 3.03 g (30.0 mmol) Triethylamin in 15 ml Ether innerhalb von 2 h zu und ließ dann auf 20 °C kommen. Man gab dann soviel Wasser zu, daß sich der Niederschlag löste, extrahierte die wäßrige Phase mit Ether und die vereinigten etherischen Phasen mit Wasser, trocknete über Na_2SO_4 und engte i. Vak. ein. Aus dem Rückstand destillierten bei 60–80 °C (Bad)/0.1 Torr 1.36 g (60%) **2c** als gelbe, nach Redestillation farblose Flüssigkeit, die sich bei 20 °C innerhalb von Stunden nach Schwarz verfärbte. – IR (CCl_4): 3065 (m), 2960 (s), 1593 (m, C=N), 1400 (w), 1318 (m), 1288 (m), 1275 (m),

Chem. Ber. 119 (1986)

1242 (m), 1148 (m), 1123 (s), 1035 (m), 968 (s), 925 (m), 893 (s), 850 cm^{-1} (s). – MS (70 eV): $m/z = 121$ (3%, M^+), 92 (15), 78 (45), 66 (32), 65 (26), 52 (100), 51 (16), 50 (11), 40 (13), 39 (76). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.08$ und 2.22 (br. AB-Spektrum, $J_{3,4} \approx 9$ Hz; 3-H, 4-H), 2.43 (br. s; 2-, 5-H), 3.57 (br. d, $J_{1,6} = 8.4$ Hz; 1-H), 4.87 (br. d; 6-H), 6.88 (br. s; 9-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): Die Feinstrukturen der Signale sind weitgehend die gleichen wie im Spektrum von **2b**. Lediglich in den Banden von C-1 und C-6 taucht eine zusätzliche Kopplung, nämlich jene zu 9-H, auf; $\delta = 1.2$ (218.4 Hz; C-4), 7.2 (216.9 Hz; C-3), 37.2 und 39.4 (169.9 bzw. 169.1 Hz; C-2 und C-5), 57.5 (144.1 Hz, $^2J_{\text{C-1,9-H}} = 10.3$ Hz; C-1), 85.8 (158.8 Hz, $^3J_{\text{C-6,9-H}} = 4.7$ Hz; C-6), 146.5 (186.0 Hz; C-9).

$\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}$ (121.1) Ber. C 69.40 H 5.82 N 11.56 Gef. C 69.08 H 5.94 N 10.82

Konkurrenzversuche zur Ermittlung der relativen Reaktivität von Benzvalen (1) und Norbornen gegenüber Benzonitriloxid: Man legte die beiden Olefine in der 10–15fachen Menge absol. Ethers vor und bestimmte ihre Konzentration durch ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum anhand der Banden bei $\delta = 5.87$ (1), 5.97 (Norbornen) und 6.87 (interner Standard Mesitylen). Nach der Zugabe von Benzhydroximoylchlorid kühlte man unter Stickstoff auf 0°C und setzte unter Rühren durch Zutropfen etherischen Triethylamins innerhalb von 1.5 h Benzonitriloxid frei. Man rührte 1 weitere h bei 0°C , 2 h bei 20°C und arbeitete wie bei der Darstellung von **2b** auf. Die Zusammensetzung des Rohprodukts, bestehend aus **2b** und dem entsprechenden Norbornen-Addukt, wurde durch ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in CDCl_3 mit Mesitylen als internem Standard anhand der Banden der Protonen an den Δ^2 -Isoxazolinringen ermittelt. Die Konkurrenzkonstante wurde wie in Lit.⁴⁾ berechnet. In der folgenden Tabelle sind Ansatzgrößen und Konkurrenzkonstanten der einzelnen Versuche zusammengestellt.

Vers. Nr.	mmol Benzhydroximoylchlorid	mmol Benzvalen (1)	mmol Norbornen	mmol Benzvalen-Addukt (2b)	mmol Norbornen-Addukt	Konkurrenzkonstante	% Gesamtausbeute
1	5.01	17.29	9.66	2.50	1.54	0.91	81
2	8.03	11.75	12.63	3.12	3.42	1.00	82
3	5.01	7.72	14.65	1.43	2.79	0.97	84

cis-4-Hydroxytricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan-3-carbonitril (3): Die gerührte Lösung von 615 mg (5.08 mmol) **2c** in 3 ml absol. Methanol wurde bei 25°C innerhalb von 3 min mit 540 mg (10.0 mmol) Natriummethoxid in 5 ml absol. Methanol versetzt, wobei sich das Gemisch leicht erwärmte und nach Braun verfärbte. Man rührte 1 h bei 25°C , setzte soviel Wasser und Ether zu, daß sich 2 Phasen bildeten, trocknete die Etherphase über Na_2SO_4 und engte i. Vak. ein. Aus dem Rückstand (351 mg braunes Öl) destillierten bei $60-80^\circ\text{C}$ (Bad)/ 10^{-3} Torr 240 mg (39%) **3** als gelbliches Öl, aus dem nach Zusatz von wenig Ether innerhalb einiger Wochen 165 mg (27%) farblose Kristalle mit Schmp. $48-50^\circ\text{C}$ fielen. – IR (KBr): 3300 (breit, OH), 3125, 3050, 2955, 2930 (jeweils C–H), 2248 cm^{-1} (C=N). – MS (70 eV): $m/z = 121$ (6%, M^+), 93 (14), 92 (15), 67 (18), 66 (100), 65 (30), 53 (11), 52 (62), 51 (18), 50 (13), 40 (11), 39 (31). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.17$ (dtd, $J_{1,6} = 8.5$ Hz, $J_{1,2} = J_{1,5} = 2.0$ Hz, $J_{1,3} = 0.8$ Hz; 1-H), 2.39 und 2.45 (jeweils dm, $J_{2,5} \approx 5$ Hz; 2-H, 5-H), 2.47 (dq, teilweise überlagert, $J_{2,6} \approx J_{3,6} \approx J_{4,6} \approx J_{5,6} \approx 1.5$ Hz; 6-H), 2.84 (\approx dq, $J_{3,4} = 6.8$ Hz, $J_{2,3} \approx 1.2$ Hz; 3-H), 3.09 (d, $J_{4,\text{OH}} = 6.8$ Hz; OH), 4.34 (tt, $J_{4,5} \approx 1.5$ Hz; 4-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.18$ (dtd, $^1J_{\text{C,H}} = 220$ Hz, $^3J_{\text{C-6,3-H}} = ^3J_{\text{C-6,4-H}} = 8$ Hz, $^2J_{\text{C-6,1-H}} = 3$ Hz; C-6), 4.94 (d, $^1J_{\text{C,H}} = 219$ Hz; C-1), 35.68 und 39.99 (jeweils ddm, $^1J_{\text{C,H}} = 174$ bzw. 170 Hz, $^3J_{\text{C-2,5-H}} \approx ^3J_{\text{C-3,2-H}} \approx 13$ Hz; C-2, C-5), 38.02 (dtd, $^1J_{\text{C,H}} = 142$ Hz, weitere Linienabstände 7 und 3 Hz; C-3), 73.60 (dtd, $^1J_{\text{C,H}} = 156$ Hz, weitere Linienabstände 7 und 3 Hz; C-4), 118.68 (d, $^2J_{\text{CN,3-H}} (?) = 8$ Hz; CN).

$\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}$ (121.1) Ber. C 69.40 H 5.82 N 11.56 Gef. C 69.36 H 5.82 N 11.60

p-Toluolsulfonat von 3: Zur eisgekühlten gerührten Lösung von 115 mg (0.95 mmol) 3 in 2 ml absol. Pyridin gab man portionsweise 210 mg (1.10 mmol) *p*-Toluolsulfonylchlorid. Man rührte 5 h bei 0 °C, goß dann das Gemisch auf 5 ml Eis/Wasser, extrahierte mehrmals mit Ether, trocknete über Na₂SO₄ und engte i. Vak. ein. Aus dem zurückbleibenden braunen Öl (160 mg) gewann man mit Methanol/Hexan 115 mg (44%) beige Kristalle mit Schmp. 55–58 °C. – IR (KBr): 2250 (C=N), 1600 cm⁻¹ (aromat. C=C). – MS (70 eV): *m/z* = 275 (2%, M⁺), 155 (41), 120 (16), 108 (10), 104 (19), 103 (11), 92 (23), 91 (100), 79 (10), 77 (27), 66 (14), 65 (41), 57 (14), 56 (11), 53 (14), 52 (15), 51 (15), 43 (12), 41 (17), 39 (26). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.15 (s; CH₃), 2.32 und 2.60 (jeweils dm, *J*_{1,6} ≈ 9 Hz; 1-, 6-H), 2.47 (m; 2-, 5-H), 2.92 (br. d, *J*_{3,4} = 7.5 Hz; 3-H), 4.92 (br. d; 4-H), 7.38 und 7.91 (AA'BB'-Spektrum; aromat. H).

C₁₄H₁₃NO₃S (275.3) Ber. C 61.07 H 4.76 N 5.09 Gef. C 61.86 H 4.98 N 5.42

Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hex-3-en-3-carbonitril (Benzvalen-3-carbonitril, 4): Zu 400 mg (1.45 mmol) des *p*-Toluolsulfonats von 3 in 5 ml absol. Tetrahydrofuran tropfte man unter Rühren innerhalb von 5 min 185 mg (1.65 mmol) Kalium-*tert*-butoxid in 2 ml Tetrahydrofuran. Es bildete sich rasch ein Niederschlag (Kalium-*p*-toluolsulfonat); nach 2.5 h filtrierte man und engte das Filtrat bei 0 °C/40 Torr bis auf 0.5 ml ein. Aus Sicherheitsgründen fügte man zur Bereitung der NMR-Probe 3 ml CDCl₃ zu und engte erneut bis auf 0.5 ml ein. Laut Integration im ¹H-NMR-Spektrum mit Dimethylformamid als internem Standard lagen 69 mg (46%) 4 vor. Die Destillation einer 24.7 mg 4 enthaltenden Probe bei 40–50 °C (Bad)/0.1 Torr erbrachte 21.5 mg kaum noch verunreinigtes 4 als farblose Flüssigkeit. – IR (CCl₄): 3080, 2988, 2944 (jeweils C–H), 2222 (C=N), 1578 cm⁻¹ (C=C). – MS (70 eV): *m/z* = 103 (100%, M⁺), 77 (6), 76 (36), 75 (8), 66 (8), 51 (9), 50 (15), 39 (6). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.28 und 2.44 (jeweils dq, *J*_{2,5} = 6.2 Hz; 2-, 5-H), 4.15 (t, *J*_{1,2} = *J*_{1,5} = 1.5 Hz; 1-, 6-H), 6.85 (dd, *J*_{2,4} und *J*_{4,5} = 1.5, 1.9 Hz; 4-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 38.54 (d, 176 Hz, Doppelsignal; C-2, -5), 49.10 (d, 213 Hz; C-1, -6), 116.07 und 116.92 (jeweils s; C-3, CN), 152.10 (d, 178 Hz; C-4).

Zur Thermolyse von 4 löste man einige mg der destillierten Substanz in C₆D₆, erhitzte im NMR-Röhrchen auf 50 °C, nahm von Zeit zu Zeit ein Spektrum auf und errechnete aus den Integralen der Signale von 4 und dem gebildeten Benzonitril (Identifizierung durch Vergleich der Signalform mit der der authentischen Substanz) die Halbwertszeit zu ca. 11 h.

Tab. 2. Atomkoordinaten und thermische Parameter von 2b, Atomnumerierung siehe Abb. 1, $UEQU = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$

Atom	X/A	Y/B	Z/C	UEQU
C1	1979(3)	2997(2)	7843(4)	367(17)
N2	2012(3)	2157(2)	6936(4)	520(17)
O3	918(3)	1493(2)	7321(4)	643(17)
C4	103(4)	2010(3)	8585(5)	520(20)
C5	-1234(4)	2368(3)	7904(6)	610(27)
C6	-1620(4)	3411(4)	8670(5)	370(23)
C7	-1059(4)	3397(4)	6979(6)	600(23)
C8	-277(3)	3875(3)	8348(5)	443(20)
C9	777(3)	3082(3)	8952(4)	390(20)
C10	3064(3)	3787(2)	7767(4)	363(13)
C11	2997(3)	4717(3)	8717(5)	447(20)
C12	4032(4)	5449(3)	8684(6)	543(23)
C13	5141(4)	5269(3)	7719(6)	570(23)
C14	5215(4)	4347(3)	6747(5)	530(20)
C15	4191(3)	3611(3)	3611(5)	450(20)

Röntgenstrukturanalyse von 2b: Die Gitterkonstanten ergaben sich aus der Vermessung von 30 Reflexen hoher Ordnung ($2\Theta > 42^\circ$): $a = 10.052(1)$; $b = 12.493(2)$; $c = 7.992(1)$ Å; Raumgruppe: $P2_12_12_1$; $Z = 4$; $D_{\text{ber}} = 1.29$ Mg/m³. Mit einem Kristall der Größe $0.22 \times 0.24 \times 0.36$ mm³ wurden auf einem Diffraktometer (Siemens AED, Graphitmonochromator, ω - 2Θ -Abtastung, Mo- K_α -Strahlung) bis $\sin\Theta/\lambda = 0.664$ Å⁻¹ 1418 unabhängige Reflexe vermessen. Davon wurden 395 Reflexe als unbeobachtet angesehen ($F_o^4 < 5\sigma^2(F_o^2)$). Die Strukturlösung erfolgte nach Direkten Methoden mit dem Programm MULTAN⁴⁰). Die Kleinste-Quadrate-Verfeinerung im Voll-Matrix-Verfahren mit anisotropen Temperaturfaktoren für die C-, N- und O-Atome und isotropen für die H-Atome konvergierte zu einem konventionellen R -Wert von 0.048 (0.054 inklusive 123 unbeobachteter Reflexe ($|F_c| > kF_o$)). Wegen Extinktion wurden zwei Reflexe aus der Verfeinerung herausgenommen. Die Atomkoordinaten stehen in Tab. 2⁴¹). Sämtliche Rechnungen wurden im Rechenzentrum (IBM 370) der Universität Heidelberg durchgeführt.

- 1) R. Huisgen, P. H. J. Ooms, M. Mingin und N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 3951 (1980), und dort zit. Lit.
- 2) R. Huisgen, G. Szeimies und L. Möbius, *Chem. Ber.* **100**, 2494 (1967).
- 3) A. Eckell, R. Huisgen, R. Sustmann, G. Wallbillich, D. Grashey und E. Spindler, *Chem. Ber.* **100**, 2192 (1967).
- 4) K. Bast, M. Christl, R. Huisgen und W. Mack, *Chem. Ber.* **106**, 3312 (1973).
- 5) Kurzmittteilung: M. Christl, *Angew. Chem.* **85**, 666 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 660 (1973).
- 6) Zusammenfassung über Benzvalen: M. Christl, *Angew. Chem.* **93**, 515 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 529 (1981).
- 7) R. Huisgen und W. Mack, *Chem. Ber.* **105**, 2805 (1972).
- 8) R. Huisgen und M. Christl, *Chem. Ber.* **106**, 3291 (1973).
- 9) R. Sustmann, R. Huisgen und H. Huber, *Chem. Ber.* **100**, 1802 (1967).
- 10) 10a) M. Christl, H.-J. Lüddecke, A. Nagyrevi-Neppel und G. Freitag, *Chem. Ber.* **110**, 3745 (1977). – 10b) M. Christl und R. Herbert, *Chem. Ber.* **112**, 2022 (1979). – 10c) M. Christl, H. Leininger und P. Kemmer, *Chem. Ber.* **117**, 2963 (1984).
- 11) C. Wentrup, B. Gerecht und H. Briehl, *Angew. Chem.* **91**, 503 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 467 (1979).
- 12) F. De Sarlo, A. Brandi, A. Guarna, A. Goti und S. Corezzi, *Tetrahedron Lett.* **24**, 1815 (1983).
- 13) 13a) R. O. C. Norman, R. Purchase und C. B. Thomas, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1972**, 1701. – 13b) A. Vasella, *Helv. Chim. Acta* **60**, 1273 (1977); S. Mzengeza und R. A. Whitney, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 606.
- 14) R. Jacquier, J.-L. Olive, C. Petrus und F. Petrus, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 2337.
- 15) 15a) M. V. Kashutina, S. L. Ioffe und V. A. Tartakovskii, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **218**, 109 (1974) [*Chem. Abstr.* **82**, 43227q (1975)]. – 15b) K. Torssell und O. Zeuthen, *Acta Chem. Scand., Ser. B* **32**, 118 (1978). – 15c) N. B. Das und K. B. G. Torssell, *Tetrahedron* **39**, 2247 (1983).
- 16) P. A. Wade, H.-K. Yen, S. A. Hardinger, M. K. Pillay, N. V. Amin, P. D. Vail und S. D. Morrow, *J. Org. Chem.* **48**, 1796 (1983).
- 17) R. Sustmann, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 2717.
- 18) P. Bischof, J. A. Hashmall, E. Heilbronner und V. Hornung, *Helv. Chim. Acta* **52**, 1745 (1969).
- 19) R. Gleiter, *Top. Curr. Chem.* **86**, 197 (1979).
- 20) W. Fliege und R. Huisgen, *Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 2038.
- 21) N. G. Rondan, M. N. Paddon-Row, P. Caramella, J. Mareda, P. H. Mueller und K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 4974 (1982).
- 22) J. Spanget-Larsen und R. Gleiter, *Tetrahedron Lett.* **23**, 2435 (1982).
- 23) S. H. Andersen, N. B. Das, R. D. Jørgensen, G. Kjeldsen, J. S. Knudsen, S. C. Sharma und K. B. G. Torssell, *Acta Chem. Scand., Ser. B* **36**, 1 (1982).
- 24) U. Stache, W. Fritsch und H. Ruschig, *Liebigs Ann. Chem.* **685**, 228 (1965); G. W. Moersch, E. L. Wittle und W. A. Neuklis, *J. Org. Chem.* **32**, 1387 (1967); J. Kalvoda und H. Kaufmann, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 209; A. P. Kozikowski und M. Adamczyk, *J. Org. Chem.* **48**, 366 (1983).

- 25) P. A. Wade und H. R. Hinney, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 1319 (1979); P. A. Wade und M. K. Pillay, *J. Org. Chem.* **46**, 5425 (1981).
- 26) A. Brandi, F. De Sarlo, A. Guarna und G. Speroni, *Synthesis* **1982**, 719; F. De Sarlo, A. Brandi, A. Gotti, A. Guarna und P. Rovero, *Heterocycles* **20**, 511 (1983).
- 27) G. Dittus in *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)*, 4. Aufl., Bd. VI/3, S. 367, Thieme, Stuttgart 1965.
- 28) Wingfoot Corp. (Erf. P. H. Wise), US-Pat. 2.473.486 (14. Juni 1949) [Chem. Abstr. **43**, 7953a (1949)].
- 29) N. J. Turro, C. A. Renner, T. J. Katz, K. B. Wiberg und H. A. Connon, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 4133.
- 30) U. Burger und G. Gandillon, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 4281; U. Burger, G. Gandillon und J. Mareda, *Helv. Chim. Acta* **64**, 844 (1981).
- 31) A.-D. Schlüter, J. Belzner, U. Heywang und G. Szeimies, *Tetrahedron Lett.* **24**, 891 (1983); Dissertation A.-D. Schlüter, Univ. München 1984.
- 32) T. J. Katz und K. C. Nicolaou, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 1948 (1974).
- 33) T. J. Katz, E. J. Wang und N. Acton, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 3782 (1971); T. J. Katz, R. J. Roth, N. Acton und E. J. Carnahan, *Org. Synth.* **53**, 157 (1973).
- 34) ^{34a}) M. Christl und R. Herbert, *Org. Magn. Reson.* **12**, 150 (1979). – ^{34b}) M. Christl und S. Freund, *Chem. Ber.* **118**, 979 (1985).
- 35) M. Christl, R. Lang, W. Reimann und H. Irngartinger, *Chem. Ber.* **117**, 959 (1984), dort weitere Zitate.
- 36) H. Irngartinger und K. L. Lukas, *Angew. Chem.* **91**, 750 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 694 (1979).
- 37) ^{37a}) M. N. Paddon-Row, K. N. Houk, P. Dowd, P. Garner und R. Schappert, *Tetrahedron Lett.* **22**, 4799 (1981). – ^{37b}) M. Eisenstein und F. L. Hirshfeld, *Acta Crystallogr., Sect. B* **39**, 61 (1983). – ^{37c}) P. G. Gassman, M. L. Greenlee, D. A. Dixon, S. Richtsmeier und J. Z. Gougoutas, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 5865 (1983).
- 38) C. Grundmann und J. M. Dean, *J. Org. Chem.* **30**, 2809 (1965).
- 39) A. Werner und H. Buss, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **27**, 2193 (1894); K.-C. Liu, B. R. Shelton und R. K. Howe, *J. Org. Chem.* **45**, 3916 (1980).
- 40) J. P. Declercq, G. Germain, P. Main und M. M. Woolfson, *Acta Crystallogr., Sect. A* **29**, 231 (1973).
- 41) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51 527, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[174/85]