

Cycloadditionen von 1,3,4-Oxadiazin-6-onen (4,5-Diaza- α -pyronen), 9¹⁾

6-Oxo-5-phenyl-1,3,4-oxadiazin-2-carbonsäure-methylester – Synthese und Reaktionen mit Norbornen, Norbornadien, Cyclopropenen, Cyclobuten und Benzvalen

Manfred Christl*, Ulrike Lanzendörfer, Maria M. Grötsch, Elke Ditterich und Joachim Hegmann

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

Eingegangen am 15. März 1990

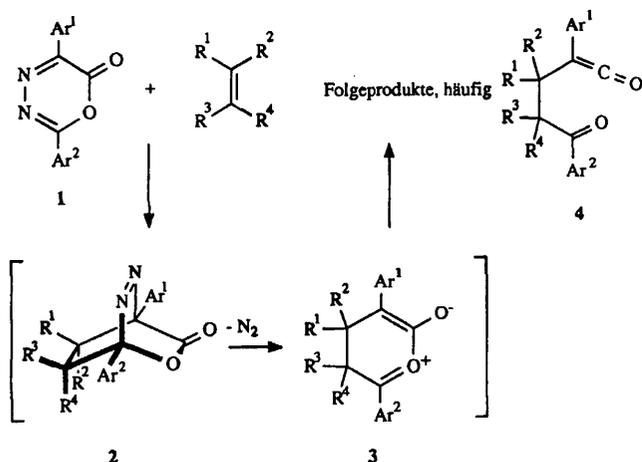
Key Words: 1,3,4-Oxadiazin-6-ones / Diels-Alder reactions / γ -Oxoketenes / β -Lactones, bicyclic / Enol lactones, α,β -unsaturated

Cycloadditions of 1,3,4-Oxadiazin-6-ones (4,5-Diaza- α -pyrones), 9¹⁾. – Methyl 6-Oxo-5-phenyl-1,3,4-oxadiazin-2-carboxylate – Synthesis and Reactions with Norbornene, Norbornadiene, Cyclopropenes, Cyclobutene, and Benzvalene

Methyl 6-oxo-5-phenyl-1,3,4-oxadiazin-2-carboxylate (**7**) was prepared by treatment of hydrazone **6** with dicyclohexylcarbodiimide. The reactions of **7** with norbornene and norbornadiene afforded the Diels-Alder adducts **8** and **9**, respectively, which decomposed in solution at 20°C to give mainly the γ -oxoketenes **10** and **12** and small amounts of the β -lactones **11** and **13**, respectively. The stable γ -oxoketenes **10**, **12**, and the bis(γ -oxoketene) **14** were obtained directly from solutions of **7** and the respective olefin. Cyclopropene, 1-methylcyclopro-

pene, and cyclobutene were converted by **7** mainly into the oxepin derivatives **15**, **17**, **18**, and the oxocin derivative **19**, respectively. Benzvalene and **7** provided the tetracyclo[3.3.0.0^{2,8}.0^{4,6}]octanone **21**. In these reactions, small quantities of β -lactones were formed, too, which together with the β -lactones **11** and **13** give evidence for the dihydropyrylium-olates **24** as intermediates in the thermal denitrogenation of the Diels-Alder adducts of **7**, e.g. **8** and **9**.

Über Reaktionen von 2,5-Diaryl-1,3,4-oxadiazin-6-onen (**1**) mit Olefinen haben wir 1985 ausführlich berichtet. Aus mechanistischen Gründen ist wahrscheinlich, daß dabei einleitend Diels-Alder Reaktionen mit inversem Elektronenbedarf ablaufen und die Addukte **2** sofort Stickstoff eliminieren unter Bildung von ebenfalls nicht direkt nachgewiesenen 4,5-Dihydropyrylium-2-olaten **3**. In Abhängigkeit vom Typ des eingesetzten Olefins schreiben wir den Zwischenstufen **3** unterschiedliche Folgeprozesse zu. Häufig bilden sich γ -Oxoketene **4**, die meist nachweisbar sind und mehrere Umwandlungsmöglichkeiten besitzen²⁾.

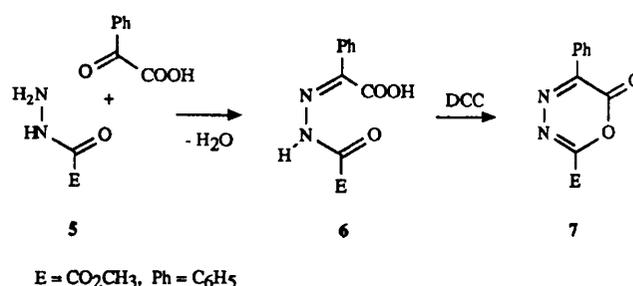


Das Titel-Oxadiazinon **7** haben wir in einer Kurzmitteilung^{3a)} vorgestellt. Dort sowie in einer Zusammenfassung^{3b)} und drei wei-

teren Kurzmitteilungen^{1,3c,d)} wurden Umsetzungen von **7** mit Olefinen und Folgeprozesse der Primärprodukte beschrieben. Die experimentellen Einzelheiten zur Darstellung von **7** und zu seinen Reaktionen mit den Titel-Olefinen sind Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

A. 6-Oxo-5-phenyl-1,3,4-oxadiazin-2-carbonsäure-methylester (**7**)

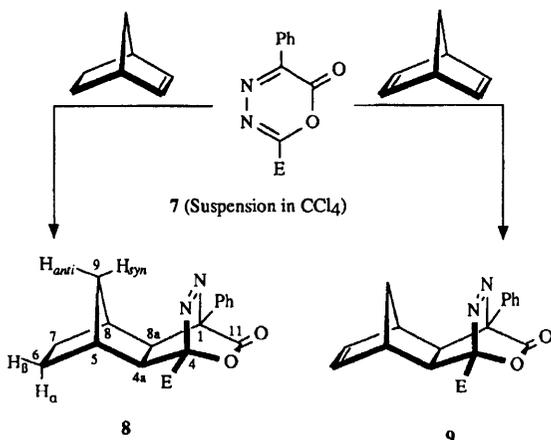
Der Weg zu **7** ist dem von Steglich et al.^{3b,4)} für die Bereitung von **1** analog. Dementsprechend setzten wir Phenylglyoxylsäure mit Oxalsäure-methylester-hydrazid (**5**) zum Hydrazone **6** um, das zusammen mit seinem Diastereomeren im Verhältnis 7:1 anfiel (87–95%). Die Ausbeute bei der Darstellung von Oxalsäure-methylester-hydrazid⁵⁾ aus Oxalsäure-dimethylester wurde durch Absenken der Reaktionstemperatur auf ca. –30°C gesteigert. Mit Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) cyclisiert **6** zum gelben Oxadiazinon **7** in 51% Ausbeute.



Im ^{13}C -NMR-Spektrum von **7** wurden anhand von Long-range- ^{13}C , ^1H -Kopplungskonstanten drei der fünf Signale der quartären C-Atome spezifisch zugeordnet. C-2 und C-6 des Oxadiazinon-Rings absorbieren bei $\delta = 146.5$ und 147.5 , während C-5 bei 156.2 zur Resonanz kommt.

B. Bildung und Zerfall der Primäraddukte **8** und **9** aus **7** und Norbornen bzw. Norbornadien

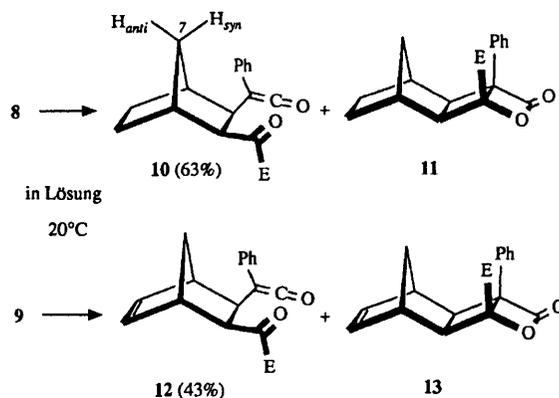
Zur Reaktion des Diphenyloxadiazinons **1** ($\text{Ar}^1 = \text{Ar}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$) mit Norbornen bedarf es des mehrstündigen Rückflußkochens in Tetrachlormethan. Der Oxadiazinoncarbonsäureester **7** erweist sich als viel reaktiver. Der erste Versuch wurde wegen der relativ geringen Löslichkeit von **7** in einer Lösung von Norbornen in Tetrachlormethan mit suspendiertem **7** ausgeführt. Dabei wandelt sich der zunächst gelbe Festkörper innerhalb von 16 Stunden bei 20°C in einen farblosen um. Das mit 70% Ausbeute isolierte Produkt ist das Diels-Alder-Addukt **8**. Analog bildet sich aus **7** und Norbornadien das Azolacton **9** (59%). Derartige Diels-Alder-Addukte wurden bei Reaktionen von Diaryloxadiazinonen bisher nicht beobachtet, weil dort die Abspaltung von Stickstoff zu schnell erfolgt.



Die Haltbarkeit von **8** und **9** ist auf den kristallinen Zustand beschränkt und ihre Isolierung nur möglich, weil sie nach ihrer Bildung rasch ausfallen. Als wir **8** in Deuteriotrichlormethan lösten, trat bei 23°C unter Gelbfärbung die Eliminierung von Stickstoff mit einer Halbwertszeit von ca. einer Stunde ein. Wie die ^1H -NMR-Spektren zeigten, entstanden zwei Produkte im Verhältnis 10:1, die als γ -Oxoketen **10** und β -Lacton **11** identifiziert wurden.

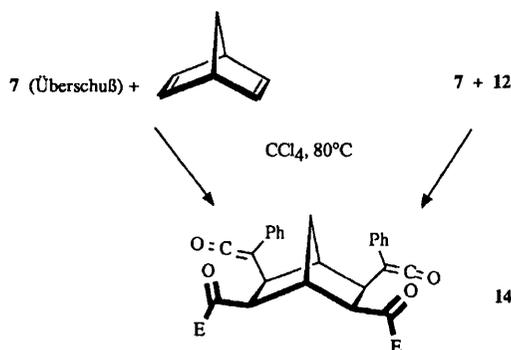
Der leicht erfolgende Zerfall von **8** ist kein Spezifikum der Lösung in Deuteriotrichlormethan. Auch beim Lösen von **8** in Tetrachlormethan unter schwachem Erwärmen spaltet sich Stickstoff unter Bildung von **10** und **11** ab, wie an den neuen IR-Banden bei $\tilde{\nu} = 2105$ bzw. 1845 cm^{-1} erkennbar ist. Als Lösung in Dichlormethan zerfällt **9** bei 20°C innerhalb von acht Stunden vollständig zu einem 3:1-Gemisch aus γ -Oxoketen **12** und β -Lacton **13**.

Zur präparativen Darstellung von **10** und **12** lösten wir das Oxadiazinon **7** zusammen mit Norbornen bzw. Norbornadien in Dichlormethan bei 20°C und warteten, bis die IR-Spektren den vollständigen Verbrauch von **7** anzeigten,



im Falle von Norbornen sieben Stunden. Die Diels-Alder-Addukte **8** und **9** traten dabei nicht in Erscheinung. Nach Verdampfen des Solvens ließen sich **10** und **12** mit 63 bzw. 43% Ausbeute in Form von gelben Kristallen isolieren, die selbst an feuchter Luft haltbar sind.

Die CC-Doppelbindung von **12** gestattet die Anlagerung einer zweiten Oxadiazinon-Einheit. So erhielten wir aus **12** und **7** oder direkt aus Norbornadien und zwei Äquivalenten **7** das Bis- γ -Oxoketen **14**, dessen NMR-Spektren die C_s -Symmetrie anzeigen. Hinweise auf das C_2 -symmetrische Isomere fanden wir nicht.



Während **14** in CDCl_3 -Lösung schon bei 20°C innerhalb weniger Stunden in höhermolekulare Verbindungen übergeht, was wir aus breiten NMR-Signalen schließen, verändern sich **10** und **12** bei 20°C auch in Lösung nicht. Erst das Erhitzen in Tetrachlormethan auf 80°C über mehr als zwei Wochen bringt aus **10** und **12** jeweils ein Gemisch aus einem β -Lacton (**11** bzw. **13**^{3c}) und einem überbrückten zehngliedrigen α,β -ungesättigten Enollacton^{3d} hervor. Dies steht in krassem Gegensatz zum Verhalten der aus Diphenyloxadiazinon (**1**, $\text{Ar}^1 = \text{Ar}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$) und Norbornen sowie Norbornadien entstehenden γ -Oxoketene, die bei 80°C in Tetrachlormethan unter Wanderung eines H-Atoms zu 3,4-Dihydro- α -pyronen cyclisieren².

Die Konfiguration der Diels-Alder-Addukte **8** und **9** wird durch die ^1H -NMR-Spektren belegt. Daß die Anlagerung von **7** von der *exo*-Seite her an die CC-Doppelbindung des Norbornens erfolgt, läßt sich den Signalen von 4a- und 8a-H entnehmen. Typisch für *endo*-ständige Protonen am Norbornen-Gerüst beträgt deren wechselseitige Kopplung 8.4 Hz, die somit ähnlich groß ist wie $J_{6\alpha,7\alpha}$ (8.7 Hz) und in charakteristischer Weise kleiner als $J_{6\beta,7\beta}$ (12.5 Hz). Darüber hinaus sind $J_{4a,5}$ und $J_{8a,8\alpha}$ nicht aufgelöst, was für Inter-

planarwinkel von nahe 90° und somit für die *endo*-Anordnung von 4a- und 8a-H spricht. Über die Nachbarschaft der 9-Methylen- und der Azogruppe geben die Signale der ersteren Auskunft, die sich aufgrund ihrer Fernkopplungen ($J_{4a,9anti}$ und $J_{8a,9anti}$ nicht aufgelöst, $J_{6a,9syn} = J_{7a,9syn} = 2.3$ Hz) unterscheiden lassen. Dementsprechend absorbiert 9-H_{anti} mit $\delta = 0.76$ bei höherem Feld als 9-H_{syn} mit 1.30. Eine solche Situation wurde schon bei einer Azoverbindung vorgefunden, die aus 1,2,4,5-Tetrazin-3,6-dicarbonsäure-dimethylester durch aufeinanderfolgende Diels-Alder-Reaktionen mit Benzvalen und Norbornadien entsteht⁶. Die Abschirmung von 9-H_{anti} relativ zu 7-H₂ von Norbornan ($\delta = 1.21$ ⁷) beruht auf dem Anisotropieeffekt der Azofunktion, während die Entschirmung von 9-H_{syn} entweder auf die Elektronegativität der Stickstoffatome oder auf die sterische Wechselwirkung zwischen 9-H_{syn} und Azogruppe zurückgeht, die den gegenläufigen Anisotropieeffekt offenbar überkompensiert. Die ¹H-NMR-Daten von 9 sind denen von 8 analog.

Mehrere Beispiele mit Strukturelementen, in denen die Azofunktion von 8 durch eine Lacton-Einheit ersetzt ist^{3a,8}, zeigen das *syn*-H-Signal der Norbornan-CH₂-Brücke bei erheblich tieferem Feld als 8. Dies macht die Strukturen mit vertauschter Azo- und Lactonbrücke anstelle von 8 und 9 recht unwahrscheinlich.

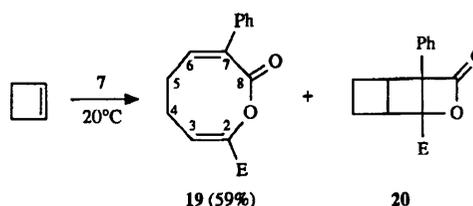
In den ¹H-NMR-Spektren der γ -Oxoketene 10, 12 und 14 sind die Protonen der CH₂-Brücke im Vergleich zu denen von 8 und 9 stark entschirmt ($\delta = 1.38, 1.97$ bzw. $1.60, 2.05$ bzw. 2.11). Dies wird am besten mit dem abschirmenden Anisotropieeffekt der Azofunktion in 8 und 9 erklärt, der in den γ -Oxoketenen fehlt, so daß nur noch die elektronenziehenden Effekte der Substituenten am bicyclischen Gerüst zum Tragen kommen. Die ¹³C-NMR-chemischen Verschiebungen der Phenylketylen-Teile von 10, 12 und 14 stimmen mit den Literaturdaten von Ethylphenylketen⁹ gut überein.

C. Reaktionen von 7 mit Cyclopropenen, Cyclobuten und Benzvalen

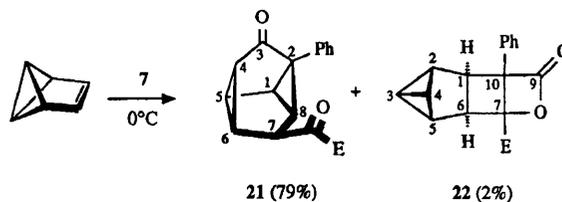
Diese Olefine hatten wir schon mit Diphenyloxadiazinon (1, Ar¹ = Ar² = C₆H₅) zur Reaktion gebracht²) und erwarteten mit 7 entsprechende Produkte. Tatsächlich ergeben sich diese in der Hauptsache, jedoch zeigt die IR-Überwachung der Reaktionen anhand von Banden beachtlicher Intensität im Bereich von 1830 cm^{-1} auch die Bildung von β -Lactonen an. Chromatographische Aufarbeitung der Mutterlaugenrückstände der Hauptprodukte liefert die zu 11 und 13 verwandten β -Lactone in geringen Mengen. Beim Einsatz von Diaryloxadiazinonen (1) waren bisher in keinem Fall Hin-

weise auf Produkte mit β -Lacton-Struktur gefunden worden.

Cyclopropen liefert mit 7 das Oxepin-Derivat 15 (73%) und daneben das tricyclische β -Lacton 16 (4%). Aus 1-Methylcyclopropen und 7 gehen die Regioisomeren Oxepine 17 und 18 im Verhältnis 4:1 hervor, von denen nur 17 (28%) isoliert wurde. Nach den zugehörigen β -Lactonen haben wir hier nicht gesucht. Diphenyloxadiazinon (1, Ar¹ = Ar² = C₆H₅) liefert die zu 17 und 18 analogen Isomeren im Verhältnis 2:3. Offenbar reagiert 7 bei anderer Vorzugsorientierung selektiver mit 1-Methylcyclopropen als Diphenyloxadiazinon.



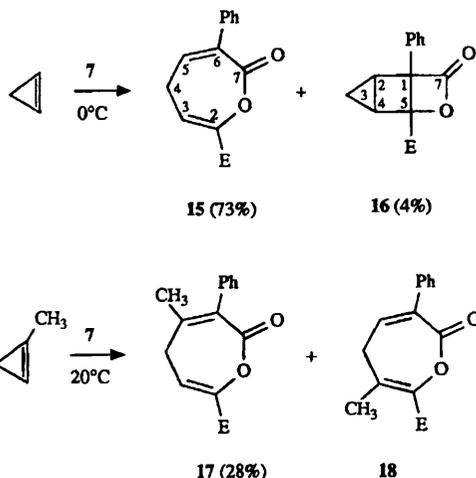
Die stark erhöhte Reaktivität von 7 im Vergleich zu Diphenyloxadiazinon tritt auch bei der Reaktion mit Cyclobuten deutlich zutage. Während bei Diphenyloxadiazinon Erhitzen auf 110°C (Laborautoklav) notwendig ist, reicht bei 7 Raumtemperatur aus. Hauptprodukt ist mit 59% Ausbeute das Oxocin-Derivat 19, und daneben bildete sich das β -Lacton 20.



Der Tetracyclus 21 ist mit 79% Ausbeute das Hauptprodukt der Umsetzung von Benzvalen mit 7. Als Nebenprodukt fällt das pentacyclische β -Lacton (2%) an.

Die Identifizierung der Verbindungen 15, 17–19 und 21 erfolgte aufgrund der NMR-Spektren, die denen der entsprechenden Produkte aus Diphenyloxadiazinon²) analog sind. Zur Unterscheidung von 17 und 18 nahmen wir die Methylsubstituenteneffekte im ¹³C-NMR-Spektrum des Hauptprodukts zu Hilfe, die sich durch Vergleich mit den Daten von 15 ergeben. Dabei gingen wir davon aus, daß C-5 in 15 als β -C-Atom eines α,β -ungesättigten Lactons bei tieferem Feld absorbieren sollte ($\delta = 140.4$) als C-3 ($\delta = 125.4$), dem etwas vom Charakter eines Enolether- β -C-Atoms zukommt.

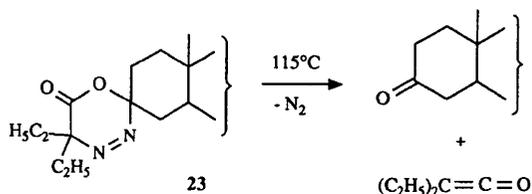
Wesentliches Kennzeichen der β -Lactone 16, 20 und 22 ist ihre IR-Absorption bei $1820\text{--}1840\text{ cm}^{-1}$. Aber auch die ¹³C-NMR-Signale des viergliedrigen Heterocyclus sind recht typisch, weil eine große Zahl von Vergleichsdaten zur Verfügung steht^{3c,8}) und vom Stereoisomeren von 11 eine Röntgenstrukturanalyse vorliegt^{3c}), womit eine gesicherte Korrelation zwischen Konstitution und ¹³C-NMR-chemischen Verschiebungen besteht. Die Konfigurationen von 16, 20 und 22 sind im Gegensatz zu denen von 11 und 13^{3c}) ungewiß. Martin et al.¹⁰) haben die zu 16 gehörende Stammsubstanz mit *trans*-ständigen Cyclopropan- und β -Lacton-Einheiten am zentralen Cyclobutanring dargestellt.



D. Diskussion

Die durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektren gestützten Konfigurationen der Diels-Alder-Addukte **8** und **9** legen nahe, daß auch für die Anlagerung von Olefinen an Oxadiazinone, die als Diels-Alder-Reaktion mit inversem Elektronenbedarf einzustufen ist, die Aldersche *endo*-Regel¹¹⁾ gilt. Hier läßt sich ein auf einem sterischen Effekt basierender Grund wohl kaum vorbringen, da sich die Wechselwirkungen von Azo- bzw. Lactonfunktion mit der 7-Methylengruppe der Olefine in den möglichen Übergangszuständen wenig unterscheiden sollten. Sekundäre Orbitalwechselwirkungen, die als Ursache der *endo*-Regel angesehen werden¹²⁾, wenn das Dienophil ein zusätzliches π -Elektronen-System aufweist, müßten im Falle von **8** und **9** auf seiten der Olefine von den Orbitalen von σ -Bindungen ausgehen.

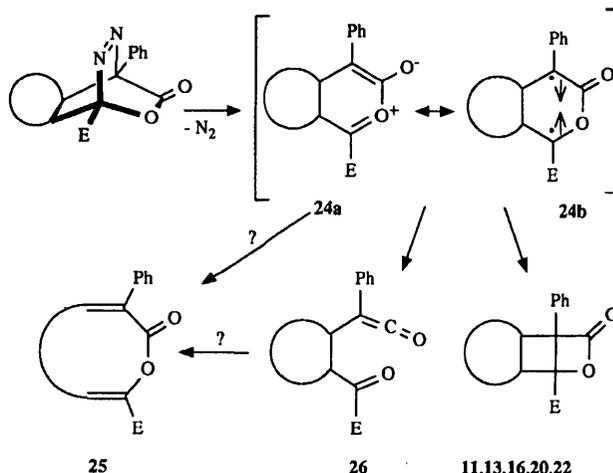
Die Abspaltung von Stickstoff aus den Diels-Alder-Addukten **8** und **9** unter Bildung der γ -Oxoketene **10** und **12** ist kein neuer Reaktionstyp. Barton und Willis¹³⁾ hatten bereits 1972 das Azolacton **23** durch Oxidation des Hydrazons aus Cholestanon und α -Ethyl- α -hydrazinobuttersäure mit Bleitetraacetat bereitet. Ziel war eine neue Olefinsynthese durch Eliminierung von Stickstoff und Kohlendioxid, das aber nicht erreicht wurde, weil durch Erhitzen auf 115°C Zerfall in Stickstoff, Diethylketen und Cholestanon eintrat.



Die Azolactone **8** und **9** haben über den Heterocyclen von **23** hinaus eine Brücke zwischen dessen gesättigten C-Atomen, so daß nach der Eliminierung von Stickstoff die Keten- und die Ketonfunktion miteinander verbunden sind, d. h. es fallen die γ -Oxoketene **10** und **12** an.

Ohne Präzedenzfall ist dagegen die Bildung der β -Lactone **11** und **13** beim Zerfall von **8** bzw. **9**, wobei feststeht, daß diese β -Lactone keine Folgeprodukte der γ -Oxoketene **10** und **12** sind, die bekanntlich erst beim längeren Erhitzen unter anderem die β -Lactone liefern^{3c,d)}. Bezeichnend ist das Auftreten von β -Lactonen auch als Resultat der Reaktionen von **7** mit Cyclopropen, Cyclobuten und Benzvalen, bei denen keine γ -Oxoketene beobachtet werden konnten. Diese Prozesse dürften wie im Falle von Norbornen oder Norbornadien durch Diels-Alder-Reaktionen eingeleitet werden, nur kristallisieren die Primäraddukte nicht aus und zerfallen daher rasch. Um die überraschend hohe Geschwindigkeit der Eliminierung von Stickstoff aus den nicht beobachtbaren Addukten **2** von Olefinen an Diaryloxadiazinone **1** zu erklären, haben wir eine Diels-Alder-Cycloreversion vorgeschlagen^{2,3b)}. Erste Folgeprodukte der Azolactone müssen daher die Dihydropyryliumolate **3** sein, die dann in die jeweiligen Produkte übergehen. Analoge Zwischenstufen sollten aus den Primäraddukten von **7** hervorgehen. Dihydro-

pyryliumolat **24a** oder Singulett-Diradikal **24b** sind Grenzformeln ein und desselben Teilchens.



Das Auftreten der β -Lactone **11**, **13**, **16**, **20** und **22** bietet nun die erste experimentelle Stütze für den Zwischenstufen-Typ **24**, der eine plausible Deutung der Abschnürung der beiden Vierringe zuläßt: intramolekularer Angriff eines Enolat-Ions auf ein Carbeniumoxonium-Ion. Daß die Dihydropyryliumolate **2** keine β -Lactone bilden, könnte an der geringeren Elektrophilie des Carbeniumoxoniumzentrums wegen der Phenylgruppe anstelle der Esterfunktion von **24** liegen. Ob die α,β -ungesättigten Enollactone des Typs **25** (**15**, **17**–**19**) durch elektrocyclische Ringerweiterung direkt aus **24** entstehen oder über kurzlebige γ -Oxoketen-Zwischenstufen **26** und deren Retro-Claisen-Umlagerung – dieser Reaktionstyp läuft neben der β -Lacton-Bildung bei der Thermolyse von **10** und **12** ab^{3d)} –, ist nach wie vor ungeklärt.

Zweifellos ist für die Bildung des Tetracyclooctanons **21** bei der Benzvalen-Addition an **7** die γ -Oxoketen-Zwischenstufe erforderlich, weil kein direkter Weg vom entsprechenden **24** zu **21** führt. Der bei der Beschreibung der analogen Reaktionen einiger Diaryloxadiazinone **2** vorgeschlagene Mechanismus²⁾ sollte auch hier zutreffen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Förderung, der Bayer AG und der Degussa AG für Chemikalienspenden.

Experimenteller Teil

Geräte: ^1H - und ^{13}C -NMR: Bruker AC 200 und WM 400. – IR: Beckman AccuLab 4, Perkin-Elmer 1420 Ratio Recording Infrared Spectrophotometer. – UV: Beckman DB-GT. – MS: Varian MAT CH 7. – Elementaranalysen: Carlo Erba Strumentatione Elemental Analyzer 1106. – Schmelzpunkte: Heitzschmikroskop der Fa. Reichert, Wien.

Oxalsäure-methylester-hydrazid (**5**): In Abwandlung der Vorschrift von Tierie⁵⁾ tropfte man zu einer Lösung von 150 g (1.27 mol) Oxalsäure-dimethylester in 1.20 l Methanol bei -35 bis -30°C unter Rühren innerhalb von 45 min 57.0 g (1.14 mol) 100proz. Hydrazin-hydrat in 200 ml Methanol. Man rührte noch 1 h bei -30 bis -20°C , erwärmte dann in ca. 40 min auf 35°C ,

filtrierte einen farblosen Niederschlag (Oxalsäure-bishydrazid, ca. 5 g) ab, engte das Filtrat bei 20 Torr auf 400 ml ein und kühlte im Eisbad, wobei 95–110 g (70–82%) **5** als farblose Nadeln mit Schmp. 115–116°C (Lit.⁵⁾ \leq 52%, 116°C) ausfielen.

2-(Methoxyoxalylhydrazono)-2-phenyllessigsäure (6): Zur Lösung von 27.5 g (233 mmol) **5** in 200 ml Wasser tropfte man bei 60°C unter Rühren innerhalb von 30 min 35.0 g (233 mmol) Phenylglyoxylsäure in 60 ml Wasser. Dabei bildete sich bereits nach wenigen Minuten ein fast farblos Niederschlag. Man rührte noch 2 h bei 50–60°C und kühlte dann 30 min im Eisbad. Durch Filtration isolierte man 51.0–55.1 g (87–95%) fast farbloses **6** mit Schmp. 177–179°C, das wahrscheinlich ca. 15% seines Diastereomeren enthielt. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3600–2400 cm^{-1} (breit mit mehreren Maxima; O–H, N–H), 1740, 1710, 1675 (C=O). — MS (70 eV): m/z (%) = 250 (3) [M^+], 205 (77), 145 (25), 104 (51), 103 (93), 77 (71), 76 (40), 59 (27), 51 (25), 50 (20), 44 (100). — $^{13}\text{C-NMR}$ [(CD_3) $_2\text{SO}$]: δ = 53.6 (q; CH_3), 128.4 und 128.5 (jeweils d; *m*-, *o*-C), 130.2 (d; *p*-C), 134.2 (s; *ipso*-C), 146.2, 153.4, 160.3 und 163.7 (jeweils s; 3 C=O, C=N). Ein zweiter, wohl wegen des zu kleinen Signal-zu-Rausch-Verhältnisses nicht ganz vollständiger Satz von Banden mit einer Intensität von ca. 15% derjenigen der Hauptkomponente deutet auf ein Stereoisomeres entweder bezüglich der Konfiguration an der Hydrazon- oder der Hydrazidbildung: δ = 52.6 (q), 127.2 (d), 128.9 (d), 130.4 (d), 133.3 (s), 144.7 (s), 163.2 (s).

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_5$ (250.2) Ber. C 52.80 H 4.03 N 11.20
Gef. C 52.99 H 4.07 N 10.78

6-Oxo-5-phenyl-1,3,4-oxadiazin-2-carbonsäure-methylester (7): Unter N_2 tropfte man zur gerührten Lösung von 28.2 g (113 mmol) **6** in 300 ml absol. Tetrahydrofuran innerhalb 1 h bei 20°C 23.7 g (115 mmol) Dicyclohexylcarbodiimid in 300 ml absol. Tetrahydrofuran. Dabei entstand ein farblos Niederschlag, während sich die Lösung orangerot färbte. Nach 22 h Rühren bei 20°C filtrierte man den Niederschlag (Dicyclohexylharnstoff) ab und engte das Filtrat i. Vak. ein. Der feste Rückstand wurde dreimal mit eiskaltem, absol. Ether gewaschen und dann rasch mit heißem absol. Benzol extrahiert. Aus dem Extrakt schied sich 14.5 g (51%) **7** als orangefarbenes Pulver mit Schmp. 125–126°C ab. Gelegentlich war die Auswaage größer; das Produkt enthielt dann noch Dicyclohexylharnstoff, der bei den Umsetzungen von **7** nicht störte, aber wegen seiner Schwerlöslichkeit gelegentlich bei der Aufarbeitung auskristallisierte. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1775 cm^{-1} , 1740 (C=O). — MS (70 eV): m/z (%) = 232 (25) [M^+], 176 (19), 145 (44), 117 (74), 103 (24), 89 (100), 78 (17), 77 (39), 63 (27), 59 (62), 39 (18). — UV (CHCl_3): λ_{max} (lg ϵ) = 328 nm (4.046). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 4.02 (s; CH_3), 7.48 (*m*-H), 7.60 (*p*-H), 8.28 (*o*-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 54.2 (q; $^1J_{\text{C,H}}$ = 149.5 Hz; CH_3), 128.8 (dd, $^1J_{\text{C,H}}$ = 162.9, $^3J_{\text{C,H}}$ = 7.7 Hz; *m*-C), 129.7 (dt, $^1J_{\text{C,H}}$ = 164.7, $^3J_{\text{C,H}}$ = 6.8 Hz; *o*-C), 130.1 (t, $^3J_{\text{C,H}}$ = 8.0 Hz; *ipso*-C), 133.2 (dt, $^1J_{\text{C,H}}$ = 161.8, $^3J_{\text{C,H}}$ = 7.6 Hz; *p*-C), 146.5 und 147.6 (jeweils s; C-2, -6), 156.2 (t, $^3J_{\text{C,H}}$ = 3.7 Hz; C-5), 157.0 (q, $^3J_{\text{C,H}}$ = 4.5 Hz; CO_2CH_3).

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$ (232.2) Ber. C 56.90 H 3.47 N 12.07
Gef. C 56.60 H 3.48 N 11.89

Wegen seiner Hydrolyseempfindlichkeit (Rückbildung des Hydrazons **6**) wurde **7** in absoluten Lösungsmitteln und unter Stickstoffatmosphäre umgesetzt.

(1 α ,4 α ,4 $\alpha\alpha$,5 β ,8 β ,8 $\alpha\alpha$)-4 α ,5,6,7,8,8 α -Hexahydro-11-oxo-1-phenyl-4,1-(epoxymethano)-5,8-methanophthalazin-4(1H)-carbonsäure-methylester (8): Man rührte 1.00 g (4.31 mmol) **7** und 3.00 g (31.9 mmol) Norbornen in 40 ml Tetrachlormethan 16 h bei 20°C. Die zunächst gelbe Suspension ging dabei in eine farblose über. Durch Abfiltrieren und Waschen mit eiskaltem Tetrachlormethan gewann man 986 mg (70%) **8**, das sich ab 105°C unter Gelbfärbung zer-

setzte. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1780 cm^{-1} , 1754, 1745 (C=O). — UV (Hexan): λ_{max} (lg ϵ) = 376 nm (\approx 1.70). — MS (70 eV): m/z (%) = 298 (74) [M^+ - N_2], 211 (74), 210 (47), 183 (60), 182 (42), 155 (100), 141 (61), 128 (58), 118 (95), 117 (41), 115 (95), 91 (78), 89 (44), 79 (51), 77 (66), 67 (79), 56 (95), 55 (47), 41 (64), 39 (43). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.76 (br. d, $J_{9,9}$ = 11.8 Hz; 9- H_{anti}), 1.06 und 1.22 (jeweils dddd, $J_{6,6}$ = $J_{7,7}$ = 12.5, $J_{6\alpha,7\alpha}$ = 8.7, $J_{6\alpha,7\beta}$ = $J_{6\beta,7\alpha}$ = 4.3, $J_{6\alpha,9\text{syn}}$ = $J_{7\alpha,9\text{syn}}$ = 2.3 Hz; 6-, 7- H_{α}), 1.30 (dq, $J_{5,9\text{syn}}$ = $J_{8,9\text{syn}}$ = 2.3 Hz; 9- H_{syn}), 1.43 und 1.59 (jeweils tt, $J_{6\beta,7\beta}$ = 12.5, $J_{5,6\beta}$ = $J_{7\beta,8}$ = 4.3 Hz; 6-, 7- H_{β}), 2.06 und 2.65 (jeweils br. d; 5-, 8-H), 2.40 und 2.70 (jeweils d, $J_{4\alpha,8\alpha}$ = 8.4 Hz; 4 α -, 8 α -H), 4.13 (s; CH_3), 7.51 (*p*-H), 7.59 (*m*-H), 8.00 (*o*-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 29.9, 30.2 und 34.1 (jeweils t; C-6, -7, -9), 36.6 und 38.1 (jeweils d; C-5, -8), 47.2 und 50.8 (jeweils d; C-4 α , -8 α), 54.0 (q; CH_3), 80.8 (s; C-1), 95.6 (s; C-4), 128.1 (d; *o*- oder *m*-C), 128.8 (d; *p* und *m*- oder *o*-C), 132.8 (s; *ipso*-C), 163.0 und 165.4 (jeweils s; C-11, CO_2CH_3).

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$ (326.4) Ber. C 66.25 H 5.56 N 8.58
Gef. C 66.49 H 5.69 N 8.52

(1 α ,4 α ,4 $\alpha\alpha$,5 β ,8 β ,8 $\alpha\alpha$)-4 α ,5,8,8 α -Tetrahydro-11-oxo-1-phenyl-4,1-(epoxymethano)-5,8-methanophthalazin-4(1H)-carbonsäure-methylester (9): 1.00 g (4.31 mmol) **7** und 3.00 g (32.6 mmol) Norbornadien wurden in 35 ml Tetrachlormethan 20 h bei 20°C gerührt. Der farblos Niederschlag wurde abfiltriert und mit eiskaltem Tetrachlormethan gewaschen: 830 mg (59%) **9** mit Schmp. 81–84°C (Gelbfärbung). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1772 cm^{-1} , 1748, 1742 (C=O). — MS (70 eV): m/z (%) = 296 (2) [M^+ - N_2], 231 (22), 230 (47), 171 (100), 115 (67), 66 (28). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.13 (br. d, $J_{9,9}$ = 10.4 Hz; 9- H_{anti}), 1.50 (br. d; 9- H_{syn}), 2.56 und 3.25 (jeweils br. s; 5-, 8-H), 2.60 und 2.80 (jeweils d, $J_{4\alpha,8\alpha}$ = 8.3 Hz; 4 α -, 8 α -H), 4.16 (s; CH_3), 6.17 und 6.27 (jeweils dd, $J_{6,7}$ = 5.6, $J_{5,6}$ = $J_{7,8}$ = 3.1 Hz; 6-, 7-H), 7.54 (*p*-H), 7.62 (*m*-H), 8.04 (*o*-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 42.1 (t; C-9), 42.2, 43.2, 46.0 und 49.7 (jeweils d; C-4 α , -5, -8, -8 α), 54.2 (q; CH_3), 80.2 (s; C-1), 95.5 (s; C-4), 128.0 und 128.8 (jeweils d; *m*-, *o*-C), 128.9 (d; *p*-C), 132.4 (s; *ipso*-C), 139.1 und 139.9 (jeweils d; C-6, -7), 164.0 und 165.4 (jeweils s; C-11, CO_2CH_3).

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$ (324.3) Ber. C 66.66 H 4.97 N 8.64
Gef. C 66.96 H 5.01 N 8.27

Stickstoffabspaltung aus 8: Man löste 12.5 mg **8** in 0.69 ml CDCl_3 , hielt die Lösung konstant bei 23°C und nahm bei dieser Temp. nach und nach 400-MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektren auf. Dabei ging **8** mit einer Halbwertszeit von ca. 1 h praktisch vollständig in ein 10:1-Gemisch aus **10** und **11** über.

Als man **8** durch Erwärmen auf 40°C in absol. Tetrachlormethan löste, entwickelte sich N_2 , und die Lösung nahm eine gelbe Farbe an. Das Ende der Reaktion wurde durch das Verschwinden der IR-Banden von **8** angezeigt. Die dann noch vorhandenen Banden gehören zu **10** (2105 cm^{-1}) und **11** (1845 cm^{-1}). Spektroskopische und analytische Daten von **10** und **11**: siehe unten bzw. Lit.^{3c,8)}

Stickstoffabspaltung aus 9: Ca. 100 mg **9** wurden bei 20°C in 2 ml Dichlormethan gelöst und von Proben der Lösung in regelmäßigen Abständen IR-Spektren aufgenommen. Nach 8 h war **9** vollständig zerfallen, und die Banden bei 2100 und 1830 cm^{-1} zeigten die Produkte **12** (viel) bzw. **13** (wenig) an. Die Lösung wurde i. Vak. eingengt. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rückstands zeigt als Hauptprodukte **12** und **13** im Verhältnis 3:1.

Spektroskopische und analytische Daten von **12** und **13**: siehe unten bzw. Lit.^{3c,8)}

2-(exo-2,exo-3)-3-[Carbonyl(phenyl)methyl]bicyclo[2.2.1]hept-2-yl)-2-oxoessigsäure-methylester (10): Eine Lösung von 2.00 g (8.61 mmol) **7** und 1.22 g (13.0 mmol) Norbornen in 20 ml Dichlormethan ließ man bei 20°C stehen, bis aufgrund der IR-Analyse **7** vollständig verbraucht war (7 h). Dann engte man i. Vak. ein und

löste den gelben festen Rückstand aus siedendem Tetrachlormethan um (Kühlung im Eisbad): 1.62 g (63%) **10** als gelbe Kristalle mit Schmp. 103–105°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2096 cm⁻¹ (C=C=O), 1721, 1713 (C=O). – UV (Hexan): λ_{\max} (lg ϵ) = 257 nm (4.064), 325 (sh, 2.880), 380 (2.307). – MS (70 eV): m/z (%) = 298 (100) [M⁺], 211 (85), 210 (47), 183 (61), 182 (40), 155 (98), 141 (54), 128 (51), 118 (52), 115 (74), 91 (56), 77 (41), 67 (55). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.38 (dqui, $J_{7,7}$ = 10.5, $J_{1,7anti}$ = $J_{2,7anti}$ = $J_{3,7anti}$ = $J_{4,7anti}$ = 1.5 Hz; 7-H_{anti}), 1.39 und 1.49 (jeweils dddd, $J_{5,5}$ = $J_{6,6}$ = 12.0, $J_{endo,endo}$ = 9.0, $J_{endo,exo}$ = $J_{exo,endo}$ = 4.0, $J_{endo,7syn}$ = $J_{endo,7syn}$ = 2.0 Hz; 5-, 6-H_{endo}), 1.65 und 1.73 (jeweils tt, $J_{exo,exo}$ = 12.0, $J_{1,exo}$ = $J_{4,exo}$ = 4.0 Hz; 5-, 6-H_{exo}), 1.97 (dqui, $J_{1,7syn}$ = $J_{4,7syn}$ = 2.0 Hz; 7-H_{syn}), 2.31 und 2.54 (jeweils br. d; 1-, 4-H), 3.10 (dd, $J_{2,3}$ = 8.9 Hz; 3-H), 3.33 (s; CH₃), 3.92 (dd; 2-H), 7.00 (o-H), 7.05 (p-H), 7.26 (m-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 28.5 und 30.0 (jeweils t; C-5, -6), 36.3 (t; C-7), 40.4 und 42.4 (jeweils d; C-1, -4), 42.7 (d; C-3), 43.2 (s; C=C=O), 52.6 (q; CH₃), 53.3 (d; C-2), 124.6 (d; o-C), 124.9 (d; p-C), 129.0 (d; m-C), 131.7 (s; ipso-C), 161.4 (s; CO₂CH₃), 193.7 (s, C- α), 201.9 (s; C=C=O). Soweit spezifiziert, stützen sich die Zuordnungen auf eine ¹³C,¹H-Korrelation.

C₁₈H₁₈O₄ (298.3) Ber. C 72.47 H 6.08 Gef. C 72.74 H 5.90

2-(*exo-2,exo-3*)-3-[Carbonyl(phenyl)methyl]bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-yl)-2-oxoessigsäure-methylester (**12**): Eine Lösung von 2.00 g (8.61 mmol) **7** und 1.19 g (12.9 mmol) Norbornadien in 20 ml Dichlormethan ließ man 24 h bei 20°C stehen. Dann engte man i. Vak. ein und kristallisierte den gelben festen Rückstand aus siedenden Tetrachlormethan um (Kühlung im Eisbad): 1.10 g (43%) **12** als gelbe Kristalle mit Schmp. 83–87°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2098 cm⁻¹ (C=C=O), 1721, 1712 (C=O). – UV (Hexan): λ_{\max} (lg ϵ) = 255 nm (4.064), 325 (sh, 2.916), 380 (sh, 2.049). – MS (70 eV): m/z (%) = 296 (2) [M⁺], 231 (25), 230 (49), 171 (100), 115 (46), 66 (21). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.60 (dqui, $J_{7,7}$ = 9.5, $J_{1,7anti}$ = $J_{2,7anti}$ = $J_{3,7anti}$ = $J_{4,7anti}$ = 1.7 Hz; 7-H_{anti}), 2.05 (br. dt, $J_{1,7syn}$ = $J_{4,7syn}$ = 1.5 Hz; 7-H_{syn}), 2.84 und 3.05 (jeweils m; 1-, 4-H), 3.01 (dd, $J_{2,3}$ = 8.5 Hz; 3-H), 3.33 (s; CH₃), 3.80 (dd; 2-H), 6.31 (dd, $J_{5,6}$ = 5.6, $J_{1,6}$ oder $J_{4,5}$ = 3.0 Hz) und 6.42 (dd, $J_{4,5}$ oder $J_{1,6}$ = 3.1 Hz) (5-, 6-H), 6.96 (o-H), 7.03 (p-H), 7.25 (m-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 39.9 (d; C-3), 43.2 (s; C=C=O), 45.3 (t; C-7), 46.2, 47.9 und 48.5 (jeweils d; C-1, -2, -4), 52.6 (q; CH₃), 124.6 (d; o-C), 124.9 (d; p-C), 129.0 (d; m-C), 131.8 (s; ipso-C), 138.1 und 139.5 (jeweils d; C-5, -6), 161.5 (s; CO₂CH₃), 195.2 (s; C- α), 201.4 (s; C=C=O).

C₁₈H₁₆O₄ (296.3) Ber. C 72.96 H 5.44 Gef. C 73.20 H 5.39

2,2'-Dioxo-2,2'-(*exo-2,exo-3,exo-5,exo-6*)-3,5-bis[carbonyl(phenyl)methyl]bicyclo[2.2.1]heptan-2,6-diyl)bis(essigsäure-methylester) (**14**). – a) Aus Norbornadien: 2.05 g (8.83 mmol) **7** und 400 mg (4.34 mmol) Norbornadien wurden in 10 ml Tetrachlormethan unter Rückfluß erhitzt, bis die Bande bei 2105 cm⁻¹ im IR-Spektrum des Gemisches ihre maximale Intensität erreicht hatte (3.5 h). Bei 4°C kristallisierten dann innerhalb von 24 h 790 mg (36%) gelbes **14** mit Schmp. 170–173°C aus.

b) Aus **12**: 500 mg (1.69 mmol) **12** und 392 mg (1.69 mmol) **7** wurden in 5 ml Tetrachlormethan 3 h unter Rückfluß erhitzt. Bei 4°C kristallisierten dann 304 mg (36%) gelbes **14** aus.

Einige breite Banden in den NMR-Spektren (¹H-NMR: δ = 3.0–4.0, 6.8–7.5; ¹³C-NMR: δ = 127–130) sprechen dafür, daß neben **14** noch polymeres Material vorlag. In CDCl₃ bei 20°C erhöhte sich dessen Anteil auf Kosten von **14** innerhalb von wenigen Stunden erheblich. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2095 cm⁻¹, 2105 (C=C=O), 1723 (breit, C=O). – MS (70 eV): m/z (%) = 500 (15) [M⁺], 129 (21), 118 (100), 115 (36), 91 (32), 90 (26), 59 (24). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.11 (br. s; 7-H₂), 2.35 und 2.87 (jeweils br. s; 1-, 4-

H), 3.39 (d, $J_{2,3}$ = 8.8 Hz; 3,5-H), 4.10 (d; 2,6-H), 7.02 (o-H), 7.09 (p-H), 7.30 (m-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 34.9 (t; C-7), 42.4 (s; C=C=O), 43.4 und 48.8 (jeweils d; C-1, -4), 43.4 und 51.9 (jeweils d; C-2,6, C-3,5), 124.8 (d; o-C), 125.4 (d; p-C), 129.2 (d; m-C), 130.7 (s; ipso-C), 161.0 (s; CO₂CH₃), 192.5 (s; C- α), 200.7 (s; C=C=O).

C₂₉H₂₄O₈ (500.5) Ber. C 69.59 H 4.83 Gef. C 69.70 H 4.90

4,7-Dihydro-7-oxo-6-phenyloxepin-2-carbonsäure-methylester (**15**) und 7-Oxo-1-phenyl-6-oxatricyclo[3.2.0.0^{2,4}]heptan-5-carbonsäure-methylester (**16**): Nach Closs und Krantz¹⁴) erzeugte man aus 30.0 g (392 mmol) Allylchlorid über einen Zeitraum von 3 h Cyclopropen, das mit einem schwachen Stickstoffstrom aus dem Reaktionskolben durch einen Intensivkühler getrieben, zur Entfernung von NH₃ durch 4 N H₂SO₄ und ein mit P₄O₁₀ auf Bimsstein beschicktes Trockenrohr geführt und schließlich in die auf 0°C gekühlte Lösung von 3.00 g (12.9 mmol) **7** in 30 ml Dichlormethan geleitet wurde. Die anfangs gelbe Lösung entfärbte sich dabei fast vollständig. Nach dem Abziehen des Solvens löste man das zurückbleibende fast farblose Öl in ca. 10 ml 2-Propanol und kühlte auf 4°C. Dabei kristallisierte die Hauptmenge des farblosen **15** aus: 2.30 g (73%), Schmp. 105–107°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1730 cm⁻¹ (C=O), 1660 (C=C). – MS (70 eV): m/z (%) = 244 (33) [M⁺], 185 (50), 184 (35), 157 (63), 129 (100), 128 (64), 55 (59). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.03 (t, $J_{3,4}$ = $J_{4,5}$ = 7.2 Hz; 4-H₂), 3.83 (s; CH₃), 6.83 und 6.95 (jeweils t; 3-, 5-H), 7.25–7.55 (m; C₆H₅). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 23.3 (t; C-4), 52.5 (q; CH₃), 125.4 (d; C-3), 127.5 (d; o-C), 128.3 (d; m-, p-C), 134.4 (s; C-6), 136.4 (s; ipso-C), 140.4 (d; C-5), 143.5 (s; C-2), 161.6 und 163.2 (jeweils s; C-7, CO₂CH₃). Die Zuordnung der Signale erscheint aufgrund des Vergleichs mit den Werten von **17** plausibel.

C₁₄H₁₂O₄ (244.3) Ber. C 68.85 H 4.95

15: Gef. C 69.15 H 5.04

16: Gef. C 69.11 H 4.94

Die Mutterlauge von **15** wurde i. Vak. eingengt und der ölige Rückstand durch Blitzchromatographie (SiO₂; Säule: 20 × 2 cm; Petroleumbenzin/Essigester, 5:1) getrennt. Nach Verdampfen des Solvens i. Vak. fiel **16** als farbloses Öl an, das, in Tetrachlormethan aufgenommen, beim Kühlen kristallisierte: 130 mg (4%), Schmp. 66–68°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1820 cm⁻¹ (β -Lacton-C=O), 1743 (Ester-C=O). – MS (70 eV): m/z (%) = 244 (5) [M⁺], 185 (50), 184 (29), 157 (44), 156 (29), 129 (100), 128 (55), 127 (23), 115 (22), 102 (25), 55 (42). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.51 (dt, $J_{3,3}$ = 6.3, $J_{2,3endo}$ = $J_{3endo,4}$ = 1.5 Hz; 3-H_{endo}; *endo* bezieht sich auf das Bicyclo[2.1.0]pentan-Teilsystem), 1.69 (\approx q, $J_{2,3exo}$ = $J_{3exo,4}$ = 5.5 Hz; 3-H_{exo}), 2.66 und 2.68 (jeweils dm; $J_{2,4}$ = 3.9 Hz; 2-, 4-H), 3.71 (s; CH₃), 7.26–7.44 (m; C₆H₅). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 18.6 und 23.3 (jeweils d; C-2, -4), 18.8 (t; C-3), 52.7 (q; CH₃), 76.8 (s; C-1), 83.3 (s; C-5), 127.6 (d; o-C), 128.9 (d; m-C), 129.1 (d; p-C), 129.6 (s; ipso-C), 165.1 und 169.7 (C-7, CO₂CH₃).

4,7-Dihydro-5-methyl- (**17**) und 4,7-Dihydro-3-methyl-7-oxo-6-phenyloxepin-2-carbonsäure-methylester (**18**): Nach Fisher und Applequist¹⁵) erzeugtes, von Ammoniak befreites, trockenes 1-Methylcyclopropen wurde mittels eines Stickstoffatoms in eine Lösung von 750 mg (3.23 mmol) **7** in 35 ml Tetrahydrofuran geleitet, deren Temperatur 20°C betrug. Das Ende der Reaktion (nach 3 h) wurde durch das Verschwinden der 7-Banden im IR-Spektrum der Lösung angezeigt. Einengen i. Vak. hinterließ 435 mg (52%) eines gelben Öls, dessen ¹H-NMR-Spektrum die Anwesenheit von **17** und **18** im Verhältnis 4:1 bewies. Die Behandlung mit Chloroform/Pentan erbrachte 381 mg gelbe Kristalle, und durch Umlösen aus Ether gingen daraus 233 mg (28%) farbloses **17** mit Schmp. 111–112°C hervor. – MS (70 eV) von **17**: m/z (%) = 258 (40) [M⁺], 199 (49), 198 (28), 171 (37), 170 (26), 143 (100), 141 (22), 128 (82), 115 (68), 55

(56). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) von 17: $\delta = 1.80$ (s; 5- CH_3), 2.95 (d, $J_{3,4} = 7.5$ Hz; 4- H_2), 3.77 (s; OCH_3), 6.96 (t; 3-H), 7.1–7.5 (m; C_6H_5). — 18: $\delta = 1.80$ (s; 3- CH_3), 3.00 (d, $J_{4,5} = 7.2$ Hz; 4- H_2), 3.77 (s; OCH_3), 6.98 (t; 5-H), 7.1–7.5 (m; C_6H_5). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) von 17: $\delta = 23.0$ (q; 5- CH_3), 30.5 (t; C-4), 52.5 (q; OCH_3), 124.8 (d; C-3), 127.9 (d; *p*-C), 128.3 und 129.7 (jeweils d; *m*-, *o*-C), 129.0 (s; C-6), 136.4 (s; *ipso*-C), 143.7 (s; C-2), 152.6 (s; C-5), 161.9 und 163.6 (jeweils s; C-7, CO_2CH_3).

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_4$ (258.3) Ber. C 69.76 H 5.46
17: Gef. C 69.51 H 5.32
19: Gef. C 70.04 H 5.25

5,8-Dihydro-8-oxo-7-phenyl-4H-oxocin-2-carbonsäure-methylester (19) und 4-Oxo-5-phenyl-3-oxatricyclo[4.2.0.0^{2,5}]octan-2-carbonsäure-methylester (20): Eine Lösung von 500 mg (2.15 mmol) 7 und 232 mg (4.29 mmol) Cyclobuten¹⁶ in 15 ml Dichlormethan ließ man bei 20°C stehen, bis 7 vollständig verbraucht war (IR-Überwachung, 24 h). Nach dem Einengen i. Vak. löste man den öligen Rückstand in ca. 3 ml 2-Propanol und kühlte auf –20°C, wobei sich 330 mg (59%) 19 als farblose Kristalle mit Schmp. 92–93°C abschieden. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1741$ cm^{-1} , 1724 (C=O), 1658 (C=C). — MS (70 eV): m/z (%) = 258 (9) [M^+], 171 (100), 144 (44), 143 (23), 128 (21), 116 (92), 115 (85), 55 (31). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.52$ (m; 5- H_2), 2.66 (m; 4- H_2), die Signalformen waren mit $J_{4,4} = J_{5,5} = -15.0$ und $J_{4,5\text{cis}} = J_{4,5\text{trans}} = +7.0$ Hz simulierbar, 3.78 (s; CH_3), 6.33 (t, $J_{3,4} = 7.2$ Hz; 3-H), 6.65 (t, $J_{5,6} = 6.2$ Hz; 6-H), diese Zuordnung beruht auf der Annahme, daß 3-H als β -Proton einer Enoether-Einheit bei höherem Feld absorbieren sollte als 6-H, das das β -Proton eines α,β -ungesättigten Lacton-Strukturelements ist, 7.23–7.43 (m; C_6H_5). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 24.2$ und 27.2 (jeweils t; C-4, -5), 52.5 (q; CH_3), 126.3 (d; *o*-C), 128.0, 128.4 und 130.6 (jeweils d; C-3, -6, *p*-C), 128.7 (d; *m*-C), 133.5 und 135.4 (jeweils s; C-7, *ipso*-C), 141.6 (s; C-2), 162.8 und 168.4 (jeweils s; C-8, CO_2CH_3).

Nach Einengen der Mutterlauge von 19 verblieb ein gelbliches Öl. Durch Blitzzchromatographie (SiO_2 ; Säule 20 \times 2 cm; Petroleumbenzin/Essigester, 6:1) gewann man daraus 30 mg eines farblosen, öligen Gemisches, das aufgrund seines IR-Spektrums (CCl_4 ; $\tilde{\nu} = 1840$ cm^{-1} , 1739) als Hauptkomponente ein β -Lacton, wahrscheinlich 20, enthielt.

2-(endo-7)-3-Oxo-2-phenyltetracyclo[3.3.0.0^{2,8}.0^{4,6}]oct-7-yl)-2-oxoessigsäure-methylester [(1 α ,1 β ,2 β ,2 α ,2 β ,2 α ,2 α)-Hexahydro-1(1aH)-oxo-1a-phenyldicyclopropa[cd,gh]pentalen-2-yl- α -oxoessigsäure-methylester, 21] und 9-Oxo-10-phenyl-8-oxapentacyclo[4.4.0.0^{2,4}.0^{3,5}.0^{7,10}]decan-7-carbonsäure-methylester (22): Zu einer Lösung von 3.00 g (12.9 mmol) 7 in 20 ml Dichlormethan gab man unter Rühren bei 0°C 2.0 g (26 mmol) Benzvalen¹⁷ in 50 ml Ether. Schon nach wenigen Minuten setzte lebhaftes N_2 -Entwicklung ein. Nach 30 min ließ man auf 20°C erwärmen, und nach weiteren 5.5 h war 7 IR-spektroskopisch nicht mehr nachweisbar. Eine Ketten-Zwischenstufe wurde IR-spektroskopisch nicht beobachtet. Man engte i. Vak. ein, löste das zurückbleibende gelbe Öl in ca. 5 ml warmem (40–50°C) Tetrachlormethan und kühlte im Eisbad. Dabei schied sich 2.86 g (79%) 21 als farblose Kristalle mit Schmp. 101–102°C ab. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1734$ cm^{-1} , 1725, 1709 (C=O). — MS (70 eV): m/z (%) = 282 (27) [M^+], 223 (92), 222 (23), 195 (41), 167 (100), 166 (41), 165 (89), 152 (51), 105 (21), 89 (26). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.95$ (dd, $J_{4,6} = 9.0$, $J_{4,5} = 5.8$ Hz; 4-H), 2.27–2.40 (m; 6-, 8-H), 2.63 (m; 5-H), 2.89 (dd, $J_{1,8} = 6.0$, $J_{1,5} = 4.9$ Hz; 1-H), 3.89 (s; CH_3), 4.31 (t, $J_{6,7} = J_{7,8} = 4.1$ Hz; 7-H), 7.22–7.35 (m; C_6H_5). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 26.0$, 30.2, 32.7, 33.0 und 39.3 (jeweils d; C-1, -4, -5, -6, -8), 43.7 (s; C-2), 48.5

(d; C-7), 53.1 (q; CH_3), 127.5 (d; *p*-C), 128.4 (d; *m*-C), 129.6 (d; *o*-C), 134.8 (s; *ipso*-C), 161.3 (s; CO_2CH_3), 192.1 (s; α -C), 204.5 (s; C-3).

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_4$ (282.3) Ber. C 72.33 H 5.00
21: Gef. C 72.04 H 5.28
22: Gef. C 72.61 H 5.11

Die Mutterlauge von 21 wurde i. Vak. eingengt. Der gelbe ölige Rückstand enthielt 21 und 22 im Verhältnis 1:1. Durch Blitzzchromatographie (SiO_2 ; Säule 20 \times 2 cm; Petroleumbenzin/Essigester, 4:1) erhielt man 60 mg (2%) 22 als farbloses Öl. — IR (CCl_4): $\tilde{\nu} = 1840$ cm^{-1} (β -Lacton-C=O), 1743 (Ester-C=O). — MS (70 eV): m/z (%) = 282 (2) [M^+], 223 (54), 179 (51), 178 (46), 176 (62), 167 (100), 165 (71), 152 (44), 105 (58), 89 (86), 78 (48), 77 (40). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.91$ und 2.51 (jeweils dq, $J_{2,5} = 4.5$, $J_{1,2} = J_{2,3} = J_{2,4} = J_{3,5} = J_{4,5} = J_{5,6} = 1.7$ Hz; 2-, 5-H), 2.06 (dt, $J_{3,4} = 8.8$, $J_{1,4} = J_{4,6} = 0.9$ Hz; 4-H), 2.24 (dt; 3-H), 3.05 und 3.16 (jeweils ddd, $J_{1,6} = 5.7$ Hz; 1-, 6-H), 3.84 (s; CH_3), 7.24–7.40 (m; C_6H_5). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.0$ (d; C-4), 7.1 (d; C-3), 33.7 und 34.6 (jeweils d; C-2, -5), 46.4 und 49.9 (jeweils d; C-1, -6), 52.5 (q; CH_3), 73.4 (s; C-10), 82.3 (s; C-7), 126.7 (d; *o*-C), 127.6 (d, *p*-C), 128.3 (d; *m*-C), 131.2 (s; *ipso*-C), 166.4 und 170.1 (jeweils s; C-9, CO_2CH_3).

CAS-Registry-Nummern

5: 63970-76-3 / (E)-6: 127280-50-6 / (Z)-6: 127280-59-5 / 7: 98171-26-7 / 8: 98171-27-8 / 9: 127280-51-7 / 10: 98171-28-9 / 11: 115410-94-1 / 12: 115410-84-9 / 13: 127280-52-8 / 14: 127280-53-9 / 15: 115410-98-5 / 16: 127379-36-6 / 17: 127280-54-0 / 18: 127280-55-1 / 19: 127280-56-2 / 20: 127280-57-3 / 21: 127309-75-5 / 22: 127280-58-4 / (MeO_2C): 553-90-2 / PhCOCO_2H : 611-73-4 / Norbornen: 498-66-8 / Norbornadien: 121-46-0 / Cyclopropen: 2781-85-3 / 1-Methylcyclopropen: 3100-04-7 / Cyclobuten: 822-35-5 / Benzvalen: 659-85-8

- Mitteilung: J. Hegmann, M. Christl, K. Peters, E.-M. Peters, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **100** (1988) 969; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 931.
- M. Christl, U. Lanzendörfer, J. Hegmann, K. Peters, E.-M. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **118** (1985) 2940.
- ^{3a)} M. Christl, U. Lanzendörfer, M. M. Grötsch, J. Hegmann, *Angew. Chem.* **97** (1985) 888; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 886. — ^{3b)} M. Christl, *Gazz. Chim. Ital.* **116** (1986) 1. — ^{3c)} J. Hegmann, M. Christl, K. Peters, E.-M. Peters, H. G. von Schnering, *Tetrahedron Lett.* **28** (1987) 6429. — ^{3d)} M. Christl, J. Hegmann, H. Reuchlein, K. Peters, E.-M. Peters, H. G. von Schnering, *Tetrahedron Lett.* **28** (1987) 6433.
- W. Steglich, E. Buschmann, G. Gansen, L. Wilschowitz, *Synthese* **1977**, 252.
- G. Ticrie, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **52** (1933) 357.
- M. Christl, S. Freund, H. Henneberger, A. Kraft, J. Hauck, H. Irngartinger, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 3263.
- M. Hesse, H. Meier, B. Zech, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 3. Aufl., S. 173, Thieme, Stuttgart 1987.
- J. Hegmann, *Dissertation*, Univ. Würzburg 1989.
- J. Firl, W. Runge, *Z. Naturforsch., Teil B*, **29** (1974) 393.
- K. Hassenrück, H. Höchstetter, H.-D. Martin, A. Steigel, H.-P. Wingen, *Chem. Ber.* **120** (1987) 203.
- J. Sauer, *Angew. Chem.* **79** (1967) 76; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **6** (1967) 16.
- J. Sauer, R. Sustmann, *Angew. Chem.* **92** (1980) 773; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 779.
- D. H. R. Barton, B. J. Willis, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1972**, 305.
- G. L. Closs, K. D. Krantz, *J. Org. Chem.* **31** (1966) 638.
- F. Fisher, D. E. Applequist, *J. Org. Chem.* **30** (1965) 2089.
- D. Seebach in *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller, Hrsg.), 4. Aufl., Bd. IV/4, S. 1, 77, Thieme, Stuttgart 1971.
- T. J. Katz, E. J. Wang, N. Acton, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 3782; T. J. Katz, R. J. Roth, N. Acton, E. J. Carnahan, *Org. Synth.* **53** (1973) 157. Zur Herstellung von Benzvalen verwendeten wir bromidfrees Methylolithium von CHEMETALL.

[98/90]