

99. Intramolekulare 1,3-dipolare Cycloadditionen mit alkenyl-substituierten 3,4-Diarylsydnonen¹⁾2)

von Hansruedi Meier³⁾ und Heinz Heimgartner*

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich

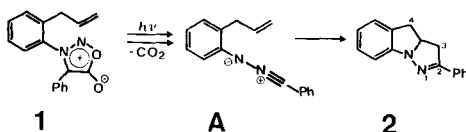
(24. IV. 86)

Intramolecular 1,3-Dipolar Cycloaddition Reactions of Alkenyl-substituted 3,4-Diarylsydnones

The 3,4-diarylsydnones **1** and **12a-e** with an allyl or alkenyloxy substituent on the N(3)-phenyl group have been synthesized by classical methods starting from 2-allylaniline and the corresponding alkenyloxyanilines, respectively (*Schemes 2 and 3*). Whereas the allyl-substituted sydnone **1** undergoes an intramolecular 1,3-dipolar cycloaddition at room temperature in solution to yield **13** (*Scheme 4*), the alkenyloxy-substituted sydnones **12a-e** are thermally stable. On irradiation of **1** and **12a-d**, formation of the fused dihydropyrazoles **2** and **14a-d** (*Schemes 1 and 5*) is observed. In the case of **12d**, the yield of **14d** is very low, and the symmetric 1,2,3-triazole **15a** has been isolated as the main product. A very likely reaction mechanism for the formation of the photoproducts involves decarboxylation of the sydnones to give a nitrile-imine which undergoes an intramolecular 1,3-dipolar cycloaddition onto the C=C bond.

1. Einleitung. – Vor kurzem haben wir über intramolekulare 1,3-dipolare Cycloadditionen von Diarylnitriliminen berichtet, die thermisch oder photolytisch aus den entsprechenden 2,5-Diaryltetrazolen erzeugt wurden [4]. Als Produkte entstehen bei diesen Reaktionen kondensierte Dihydropyrazole bzw. Pyrazole. Wie in [1] schon vor längerer Zeit gezeigt worden ist, gehen alkenyl-substituierte Diaryl-Sydnone analoge Reaktionen ein. So bildet sich bei der Photolyse von 3-(2'-Allylphenyl)-4-phenylsydnon (**1**) bei RT. das Dihydropyrazoloindol **2** (*Schema 1*). Als Zwischenprodukt wird dabei wahrscheinlich das Diarylnitrilimin **A** gebildet, das in einer intramolekularen [3 + 2]-Cycloaddition zu **2** abreagiert (für die Bildung von Nitrilimininen aus Sydnonen s. [5–10] und dort zit. Lit.).

Schema 1



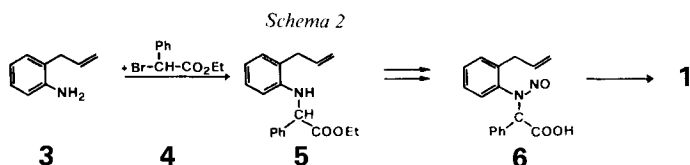
Im folgenden werden nun die Synthesen und Photolysen von **1** und den 3-(Alkenyloxyphenyl)-4-phenylsydnonen **12a-e** ausführlich beschrieben.

2. Synthesen der 3,4-Diarylsydnone. – Das Sydnone **1** wurde ausgehend von 3-Allylanilin (**4**) [11] synthetisiert (*Schema 2*; vgl. [12]): Umsetzung von **3** mit α -Bromphenylsigsäure-ethylester (**4**) lieferte in 37% Ausbeute den Glycinester **5**, der mit NaOH hydro-

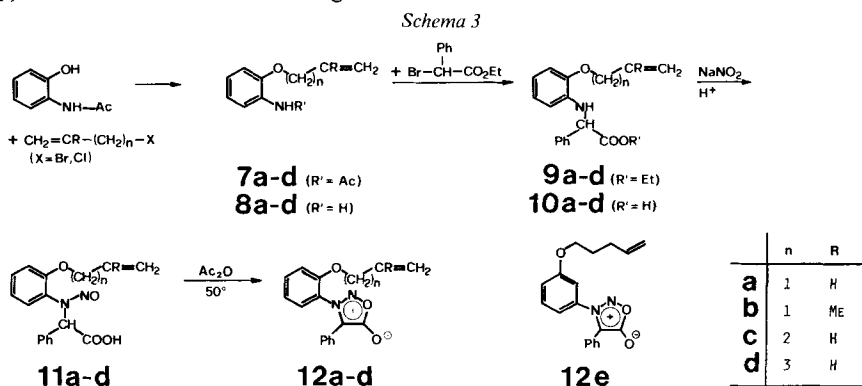
¹⁾ Teilweise in vorläufigen Mitteilungen veröffentlicht [1] [2].

²⁾ Als Sydnone werden mesoionische 1,2,3-Oxadiazol-5-one (1,2,3-Oxadiazolium-5-olate, Anhydro-5-hydroxy-1,2,3-oxadiazolium-hydroxide) bezeichnet [3].

³⁾ Teil der Dissertation von H.M., Universität Zürich 1978; gegenwärtige Adresse: Ciba-Geigy AG, Division Kunststoffe und Additive, CH-1723 Marly.



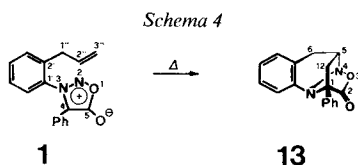
lysiert und anschliessend mit $\text{NaNO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ in das *N*-Nitrosoglycin **6** übergeführt wurde (67%). Die Cyclisierung zum Sydnon **1** erfolgte mit Ac_2O bei 35–40°; zur Reinigung des in Lösung bei RT. nicht stabilen **1** (s. Kap. 3) wurde bei 0° chromatographiert. In analoger Weise wurden die alkenyloxy-substituierten Sydnone **12a–e** hergestellt (Schema 3); die Synthesen der entsprechenden (Alkenyloxy)aniline **8** wurden in Analogie zu [13] *via* Alkenylierung des Hydroxyanilins in Aceton/ K_2CO_3 und Hydrolyse der (Alkenyloxy)acetanilide **7** mit 6*N* HCl ausgeführt.



Die Sydnone **1** und **12a–e** weisen im UV-Spektrum (EtOH) ein charakteristisches, langwelliges Absorptionsmaximum bei 330–333 nm ($\epsilon = 9000\text{--}11\,000$) auf (vgl. [14]). Zudem erscheint im IR-Spektrum (KBr) jeweils eine intensive Bande oder ein Bandenpaar bei $1730\text{--}1760\text{ cm}^{-1}$ [15] [16]. Die Strukturen werden im übrigen durch die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (typische Signale für die Seitenketten) und MS (M^+ , intensiver Pik für $M^+ - 58$ ($M^+ - \text{NO-CO}$); vgl. [15] [17]) bestätigt.

3. Thermische Reaktion des Sydnons 1. – Beim Stehenlassen einer Lösung von **1** (Schmp. 93,5–94,5°) in Aceton oder CH_2Cl_2 bei RT. bildete sich eine isomere Verbindung vom Schmp. 175–178° (Zers.), bei der es sich aufgrund einer Röntgen-Kristallstrukturanalyse [2] um 1-Phenyl-1,5-methano-1,2,5,6-tetrahydro-1,2,3-oxadiazolo[3,2-*a*]cinolin-2-on (**13**, Schema 4) handelt (s. [1]).

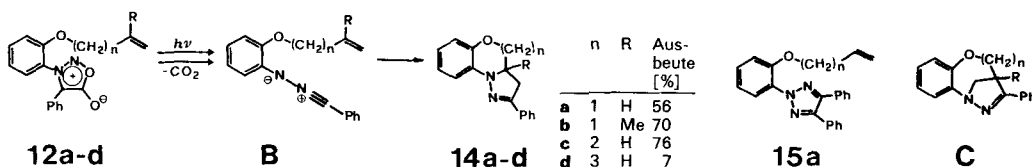
Die zu **13** führende, intramolekulare 1,3-dipolare Cycloaddition der $(\text{C}=\text{C})$ -Bindung und des Sydnon-Azomethinimin-Systems ($\text{N}(2)$, $\text{N}(3)$ und $\text{C}(4)$ von **1**) konnte UV-, IR- und NMR-spektroskopisch verfolgt werden; im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum traten dabei nur die Signale von **1** und **13** auf. Die Geschwindigkeitskonstante k der Umlagerung wurde bei fünf Temperaturen zwischen 49,1 und 74,0° UV-spektroskopisch anhand der Abnahme



der Extinktion des langwelligen Absorptionsmaximums von **1** bei 332 nm bestimmt; sie folgt einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung. Die Auswertung der Temperaturabhängigkeit von k nach *Arrhenius* ergab eine Aktivierungsenergie $E_a = (92,0 \pm 2,5)$ kJ/mol und einen A -Faktor von $1,3 \times 10^{11}$, was nach *Eyring* $\Delta H_{300K}^\ddagger = (89,5 \pm 2,5)$ kJ/mol und $\Delta S_{300K}^\ddagger = (-42 \pm 8)$ J/mol · K entspricht.

4. Photochemische Reaktionen der Sydnone **1 und **12**.** – Die Bestrahlung einer 6×10^{-3} M Lösung von **1** in Benzol mit einer Hg-Hochdrucklampe (Pyrex-Filter) bei RT. lieferte 2-Phenyl-3a,4-dihydro-3H-pyrazolo[2,3-a]indol (**2**, *Schema 1*) in 30% Ausbeute [1]. Daneben wurden noch 3% **13** isoliert. Eine analoge Bestrahlung von **1** in Toluol ($c = 8 \times 10^{-3}$ M) bei -15° ergab ausschliesslich das Photoprodukt **2**.

Schema 5

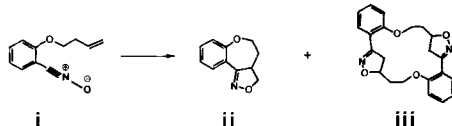


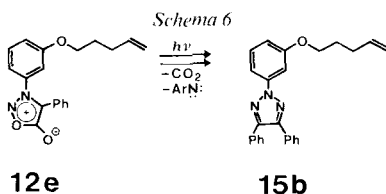
Die Bestrahlungen der Sydnone **12a–d** in Benzol führten zu den kondensierten Heterocyclen **14a–d**, die *via* intramolekulare 1,3-dipolare Cycloaddition der Nitrilimine vom Typ **B** gebildet werden (*Schema 5*). Die Ausbeuten der kristallinen Oxazine **14a**⁴⁾ und **14b** (56 bzw. 70%) sowie des ebenfalls kristallinen Oxazepins **14c** (76%) sind gut, während sich das als Öl anfallende Oxazocin **14d** in nur 7% isolieren liess. Als Hauptprodukt wurde im letzten Fall in *ca.* 30% Ausbeute ein gelbliches Öl mit intensiver violetter Fluoreszenz erhalten, dem aufgrund seiner Spektren, insbesondere dem ^1H -NMR-Spektrum und dem hochaufgelösten MS mit Piken bei m/z 381 (M^+ , $\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}$), 313 ($M^+ - \text{C}_5\text{H}_8$, $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}$) und 79 die 2,4,5-Triaryl-2H-1,2,3-triazol-Struktur **15a** (*Schema 5*) zugeschrieben wird. Die Bildung von **15a** steht im Einklang mit Befunden über Bestrahlungen von Sydnonen in Abwesenheit von Dipolarophilen [5] [18]: Der Übergangszustand für die intramolekulare Cycloaddition zu **14d** ist aus Spannungsgründen so ungünstig, dass die über eine Dimerisierung der Nitrilimine **B** und Abspaltung von Arylnitren zu formulierende (vgl. [5]) Triazol-Bildung dominiert.

Diese Interpretation wird gestützt durch das Ergebnis der Photolyse von 4-Phenyl-3-(3'-pentyloxyphenyl)sydnon (**12e**) in Benzol, die als einziges isolierbares Produkt in *ca.* 40% Ausbeute das Triazol **15b** (*Schema 6*) als gelbes Öl lieferte. Bemerkenswerterweise entstanden weder bei der Bestrahlung von **12d** noch von **12e** dimere Cycloaddukte, wie sie in einem vergleichbaren Fall bei einem Nitriloxid beobachtet worden sind [19]⁵⁾.

⁴⁾ Die Verbindung **14a** ($n = 1$, $R = \text{H}$) ist auch bei der Thermolyse bzw. Photolyse von 2-(2'-Allyloxyphenyl)-5-phenyl-tetrazol in *ca.* 75% Ausbeute erhalten worden [4].

⁵⁾ Bei der Erzeugung des Nitriloxids **i** durch Bestrahlung des entsprechenden Aldoxims mit NO_2 wurde neben dem intramolekularen Cycloaddukt **ii** (17%) in 2% Ausbeute das *via* intermolekulare Cycloaddition gebildete Dimere **iii** gebildet. Die höheren Homologen von **i** mit 4-Pentyloxy- und 5-Hexenyloxy-Seitenketten, deren intramolekulare Cycloaddition zu 8- bzw. 9gliedrigen Homologen von **ii** führen müssten, lieferten nur noch Produkte vom Typ **iii** (13% bzw. 19%).

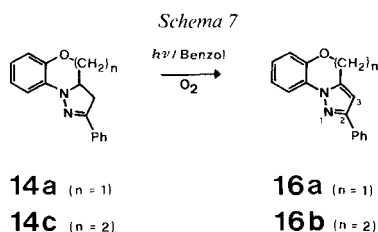




Die Strukturen der Cycloaddukte **2** [1] und **14a–d** wurden mit Hilfe der spektroskopischen Daten, insbesondere der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren, bestimmt (s. *Exper. Teil*). Die Sequenz der alicyclischen Protonen wurde durch Entkopplungsexperimente gesichert. Die chemischen Verschiebungen von C(3a) und C(3) im ^{13}C -NMR legen die Additionsrichtung des Nitrilimin-Dipols an die Alkenyl-Gruppe fest. In keinem Fall konnte ein regioisomeres Cycloaddukt vom Typ C (Schema 5) nachgewiesen werden; die Regioselektivität der Addition ist somit (bei einer Nachweisgrenze von $< 2\%$) grösser als 98%.

Das langwelligste Absorptionsmaximum (EtOH) des 1,3-Diaryl-4,5-dihydropyrazol-Chromophors der Verbindungen **14a–c** ist gegenüber demjenigen von 5-Methyl-1,3-diphenyl-4,5-dihydropyrazol [20] um *ca.* 30 nm nach kürzeren Wellenlängen (327–333 nm) verschoben, was auf eine Störung der Koplanarität der π -Systeme des 3-Phenyl-4,5-dihydropyrazols und des 1-Aryl-Substituenten zurückgeführt werden kann (vgl. [21]). Das Addukt **2**, bei dem diese Konjugation aufgrund der grösseren Ringspannung noch stärker gestört ist, zeigt ein UV-Spektrum (λ_{max} 300 nm), das nahezu demjenigen des 1-Methyl-3-phenyl-4,5-dihydropyrazols entspricht (vgl. [22]). In Einklang damit steht der Befund, wonach in *ca.* 1% HCl in EtOH das langwelligste Absorptionsmaximum gegenüber demjenigen in EtOH um *ca.* 50 nm nach kleinerem λ verschoben erscheint (251 nm, $\epsilon = 16000$), analog wie dies für 1-Methyl-3-phenyl-4,5-dihydropyrazol beschrieben worden ist [22].

Zum chemischen Strukturbeweis wurden **14a** und **14c** in die entsprechenden Pyrazole **16a** [4] bzw. **16b** (Schema 7) übergeführt. Dabei lieferte die Photodehydrierung nach [23] **16a** in 21% und **16b** in 40% Ausbeute.

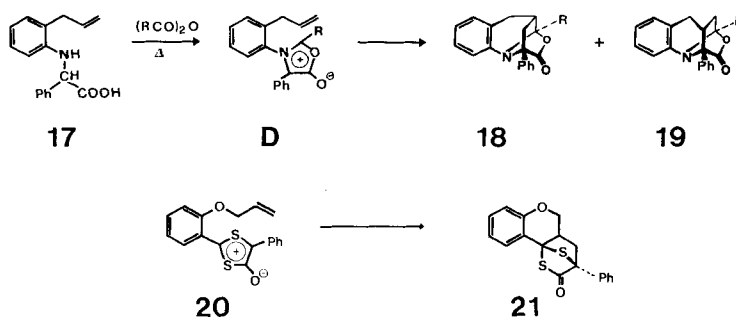


5. Diskussion. – Bei der in Kap. 3 beschriebenen intramolekularen 1,3-dipolaren Cycloaddition (s. auch [1] [2]) handelte es sich um das erste Beispiel dieses Reaktionstyps mit 5gliedrigen mesoionischen Heterocyclen. Zudem war **13** das erste isolierbare primäre Cycloaddukt eines Olefins und eines Sydnon. Bei den vielen bekannten intermolekularen Cycloadditionen mit Sydnonen folgt dem primären Additionsschritt eine spontane Decarboxylierung (vgl. [24]). Dieses unterschiedliche Verhalten ist leicht verständlich, verläuft doch die Reaktionen zu **13** schon bei 50°, während z. B. für die Umsetzung von 4-Methyl-3-phenylsydnon mit Phenylpropionsäure-ethylester Reaktionstemperaturen von 130–150° erforderlich sind [25]. Für analoge Reaktionen mit Olefinen muss die

Temperatur noch weiter erhöht werden. Dass die intramolekulare Cycloaddition zu **13** gegenüber entsprechenden intermolekularen Reaktionen aufgrund entropischer Faktoren erleichtert ist (vgl. dazu [26]), wird durch die Aktivierungsparameter der beiden eben erwähnten Reaktionen offensichtlich: für $1 \rightarrow 13$ wurde $\Delta H_{300K}^\ddagger$ zu 89,5 kJ/mol und $\Delta S_{300K}^\ddagger$ zu $-42 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ bestimmt, während für die Addition von 4-Methyl-3-phenylsydnon und Phenylpropioisäure-ethylester $\Delta H_{300K}^\ddagger = 77,3 \text{ kJ/mol}$ und $\Delta S_{300K}^\ddagger = -117 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ beträgt.

In der Zwischenzeit sind weitere Beispiele dieses Reaktionstyps beschrieben worden. So bilden sich sowohl bei der Herstellung des **1** entsprechenden 4-Methylsydnons als auch der *N*-(2'-Allylphenyl)-2,4-dimethyl- und *N*-(2'-Allylphenyl)-2-methyl-4-phenylmünchnone⁶⁾ *in situ* die **13** entsprechenden polycyclischen Isomeren [27] (s. auch [28]). Während in diesen Fällen die Cycloadditionen regiospezifisch verliefen⁷⁾, wurden bei den analogen Umsetzungen von **17** mit Anhydriden Gemische der regioisomeren Cycloaddukte **18** und **19** (Schema 8) erhalten [27]⁸⁾.

Schema 8



Auch das mesoionische 1,3-Dithiolon **20** (ein 1,3-Dithiolylum-4-olat, Anhydro-4-hydroxy-1,3-dithiolylum-hydroxid) geht eine intramolekulare 1,3-dipolare Cycloaddition zur tetracyclischen Verbindung **21** ein [35] (Schema 8). Auch hier konnte das primäre Cycloaddukt isoliert werden, während bei entsprechenden intermolekularen Beispielen spontan COS abgespalten wird.

Die in Kap. 4 beschriebenen Experimente der Sydnon-Photolysen stehen mit dem intermediären Auftreten eines Nitrilimins im Einklang (vgl. [5–10]). Die Bildung von Nitrilimininen bei der Raumtemperatur-Photolyse von Sydnonen, die bisher nur indirekt durch Abfangreaktionen mit Dipolarophilen nachgewiesen worden sind, ist vor kurzem mittels Blitzlichtphotolyse bewiesen worden [10]. Dass die Bildung dieser Nitrilimine aus Sydnonen mehrstufig erfolgt, ist offensichtlich, wird doch neben der CO_2 -Abspaltung

⁶⁾ Als Münchnone werden 1,3-Oxazolium-5-olate (Anhydro-5-hydroxy-1,3-oxazolium-hydroxide) bezeichnet [3].

⁷⁾ Die Additionsrichtung entspricht den auf Grenzoritalbetrachtungen beruhenden Erwartungen, während aus sterischen Gründen keine Bevorzugung der einen oder anderen Additionsrichtung zu erwarten ist (für eine ausführliche Diskussion s. [29]).

⁸⁾ Bei den 1,3-dipolaren Struktureinheiten der Sydnone und Münchnone handelt es sich um Azomethinimine bzw. -ylide. Für intramolekulare Cycloadditionen mit Azomethinimininen und -yliden, die nicht Teil eines mesoionischen Heterocyclus sind, s. [28] [30] [31] bzw. [28] [32–34].

auch die Sequenz der Sydnonatome N(2),N(3),C(4) zu N(3),N(2),C(4) vertauscht. Die Art der dabei auftretenden Zwischenprodukte ist jedoch noch nicht vollständig geklärt (vgl. dazu [5] [6] [9])⁹⁾.

Die Ausbeute der intramolekularen 1,3-dipolaren Cycloaddition der Nitrilimine **B** hängt wie erwartet stark von der zu bildenden Ringgrösse ab (s. *Schema 5*; vgl. auch [4]): während die (6/5)- und (7/5)Ringsysteme **14a–c** in 56–76% Ausbeute isoliert wurden, fiel **2** ((5/5)Ringsystem) in 30% und **14d** ((8/5)Ringsystem) in nur 7% an. Das entsprechende *meta*-überbrückte (9/5)Ringsystem aus **12e** wurde gar nicht mehr gebildet.

Wir danken den analytischen Abteilungen unseres Institutes für Spektren und Elementaranalysen, Herrn PD Dr. W. Heinzelmann für seine Hilfe bei der Durchführung des Kinetikversuches, sowie dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung und der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel, für die finanzielle Unterstützung der vorliegenden Arbeit.

Experimenteller Teil

Allgemeines. S. [4].

1. Herstellung der Sydnone. – 1.1. *Aniline*. 2-Allylanilin (**3**) und 2-Allyloxyanilin (**8a**) wurden nach [11] bzw. [13] hergestellt, die Aniline **8b–d** und 3-(4'-Pentenloxy)anilin in Analogie zu [13].

1.1.1. (*Alkenyloxy*)acetanilide. *Allgemeine Vorschrift.* Ein Gemisch von 0,66 mol Hydroxyacetanilid und 0,66 mol K₂CO₃ wurde in 240 ml Aceton 0,5 h unter Rückfluss erhitzt. Dann wurde eine äquimolare Menge des ω -Bromalkens (im Falle von **7b** ein 1,5fach molarer Überschuss an Methylallylchlorid) zugetropft und anschliessend weitere 15–22 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Erkalten der Lsg. wurden 600 ml H₂O zugegeben und mit Et₂O extrahiert. Übliche Aufarbeitung lieferte nach Umkristallisation des Rückstandes das entsprechende ω -Alkenyloxyacetanilid.

1.1.1.1. 2'-(2"-Methylallyloxy)acetanilid (**7b**). Schmp. 56,0°–56,5° (Hexan/Et₂O), Ausbeute 46%. IR: 3313 (NH); 1669 (Amid I); 1660 (C=C); 1599, 1489 (Aromat); 1540 (Amid II); 913 (CH₂=C)¹⁰⁾. ¹H-NMR: 8,6–8,1 (*m*, 1 arom. H); 7,78 (*br. s.*, NH, austauschbar mit D₂O); 7,2–6,6 (*m*, 3 arom. H); 5,2–4,9 (*m*, 2 H–C(3'')); 4,47 (*s*, 2 H–C(1'')); 2,16 (*s*, CH₃CO); 1,82 (*s*, CH₃–C(2'')). MS: 205 (21, *M*⁺), 163 (14), 108 (100), 80 (21), 55 (14), 43 (36). Anal. ber. für C₁₂H₁₃NO₂ (202,25): C 70,22, H 7,37, N 6,82; gef.: C 70,47, H 7,61, N 7,02.

1.1.1.2. 2'-(3"-Butenyloxy)acetanilid (**7c**). Schmp. 36°–37° (Pentan/Et₂O), Ausbeute 38%. IR (CHCl₃): 3430 (NH); 1680 (Amid I); 1650 (C=C); 1605, 1488 (Aromat); 1520 (Amid II); 923 (CH₂=CH). ¹H-NMR: 8,6–8,1 (*m*, 1 arom. H); 7,83 (*br. s.*, NH, austauschbar mit D₂O); 7,3–6,6 (*m*, 3 arom. H); 6,3–5,55 (*m*, H–C(3'')); 5,45–4,9 (*m*, 2 H–C(4'')); 4,08 (*t*, *J* = 6,5, 2 H–C(1'')); 2,9–2,3 (*m*, 2 H–C(2'')); 2,15 (*s*, CH₃CO). MS: 205 (47, *M*⁺), 163 (13), 122 (9), 109 (100), 108 (44), 80 (27), 55 (67), 43 (56). Anal. ber. für C₁₂H₁₅NO₂ (202,25): C 70,22, H 7,37, N 6,82; gef.: C 70,34, H 7,55, N 7,10.

1.1.1.3. 2'-(4"-Pentenloxy)acetanilid (**7d**). Schmp. 32°–33° (Pentan/Et₂O), Ausbeute 40%. IR (CHCl₃): 3435 (NH); 1690 (Amid I); 1647 (C=C); 1605, 1490 (Aromat); 1527 (Amid II); 921 (CH₂=CH). ¹H-NMR: 8,6–8,1 (*m*, 1 arom. H); 7,80 (*br. s.*, NH, austauschbar mit D₂O); 7,2–6,6 (*m*, 3 arom. H); 6,3–5,5 (*m*, H–C(4'')); 5,35–4,8 (*m*, 2 H–C(5'')); 4,03 (*t*, *J* = 6, 2 H–C(1'')); 2,5–1,6 (*m* mit *s* bei 2,20, 2 H–C(3''), 2 H–C(2''), CH₃CO). MS: 219 (35, *M*⁺), 177 (10), 109 (100), 108 (25), 80 (29), 69 (17), 43 (90). Anal. ber. für C₁₃H₁₇NO₂ (219,27): C 71,20, H 7,82, N 6,39; gef.: C 71,49, H 7,98, N 6,60.

1.1.1.4. 3'-(4"-Pentenloxy)acetanilid. Schmp. 55,5°–56,5° (Pentan/Et₂O), Ausbeute 69%. IR (CHCl₃): 3440, 3315 (*br.*, NH); 1690 (Amid I); 1647 (C=C); 1615, 1602, 1497 (Aromat); 1530 (Amid II); 920 (CH₂=CH).

⁹⁾ Mit allen vorliegenden Befunden in Einklang ist eine (N(2),C(4))-Verknüpfung des angeregten Sydnon zu einem 2-Oxa-1,5-diazabicyclo[2.1.0]pentan-3-on. Eine thermische Umlagerung zu einer Vorstufe des Nitrilimins, einem farbigen Zwitterion [6], ist für die in einigen Fällen beobachtete Photochromie von Sydnonen (s. z. B. [36] [37]) verantwortlich gemacht worden. Erst anschliessend, wiederum als thermische Reaktion, tritt die CO₂-Abspaltung zum Nitrilimin ein.

¹⁰⁾ Die für alle Vinyl-Teilstrukturen charakteristische schwache zweite Bande im Bereich von 980–1000 cm^{–1} wird nicht angegeben.

¹H-NMR: 8,17 (br. s, NH, austauschbar mit D₂O); 7,4–6,8 (*m*, 3 arom. H); 6,7–6,5 (*d*-artiges *m*, 1 arom. H); 6,05–5,6 (*m*, H–C(4'')); 5,25–4,75 (*m*, 2 H–C(5'')); 3,88 (*t*, *J* = 6,5, 2 H–C(1'')); 2,4–1,6 (*m* mit *s* bei 2,14, 2 H–C(3''), 2 H–C(2''), CH₃CO). MS: 219 (21, *M*⁺), 151 (18), 109 (100), 69 (13), 43 (38), 41 (47). Anal. ber. für C₁₃H₁₇NO₂ (219,27): C 71,20, H 7,82, N 6,39; gef.: C 71,25, H 7,57, N 6,53.

1.1.2. (*Alkenyloxy*)*aniline*. *Allgemeine Vorschrift*. Die Acetanilide wurden nach [13] mit ca. 1,1–1,3 mol-Äquiv. 6*N* HCl zu den Anilinen hydrolysiert, mit Benzol extrahiert und i. V. destilliert.

1.1.2.1. 2-(2'-Methylallyloxy)*anilin* (**8b**). Saure Hydrolyse von **7b** nach [13] ergab nach üblicher Aufarbeitung und Umkristallisation des Destillates aus Pentan/Et₂O 1-(2'-Aminophenoxy)-2-methylpropan-2-ol vom Schmp. 80,0°–80,5°; Ausbeute 33%. UV: 286 (2980), 236 (7590); Min. 261 (880). IR: 3460, 3370 (NH₂); 3340, 3470–3090 (intramolekular gebundenes OH); 1622, 1599, 1505 (Aromat); 1366, 1360 ((CH₃)₂C). ¹H-NMR: 6,70 (*s*, 4 arom. H); 3,73 (*s*, 2 H–C(1)); 3,60 (br. s, NH₂ und OH, austauschbar mit D₂O); 1,29 (*s*, (CH₃)₂C). MS: 181 (30, *M*⁺), 109 (100), 80 (15). Anal. ber. für C₁₀H₁₅NO₂ (181,23): C 66,27, H 8,34, N 7,73; gef.: C 66,05, H 8,31, N 7,94.

Basische Hydrolyse von **7b** mit 15% ethanolischer NaOH (EtOH/H₂O 5:1, 2 h Rückfluss, Extraktion mit Benzol) ergab nach üblicher Aufarbeitung **8b** in 93% Ausbeute; Sdp. 64°–66°/0,005 Torr ([32]: 105–110°/0,5 Torr). UV: 286 (2960), 235 (7680); Min. 261 (930). IR (Film): 3460, 3370 (NH₂); 1660 (C=C); 1615, 1502 (Aromat); 902 (CH₂=C). ¹H-NMR (vgl. [38]): 6,72 (*s*, 4 arom. H); 5,2–4,8 (*m*, 2 H–C(3'')); 4,41 (*s*, 2 H–C(1'')); 3,73 (br. s, NH, austauschbar mit D₂O); 1,82 (*s*, CH₃–C(2'')). MS: 163 (4, *M*⁺), 109 (11), 108 (100), 80 (12). Anal. ber. für C₁₀H₁₃NO (163,21): C 73,59, H 8,03, N 8,09; gef.: C 73,80, H 8,02, N 8,42.

1.1.2.2. 2-(3'-Butenyloxy)*anilin* (**8c**). Sdp. 73°–75°/0,4 Torr ([39]: 96°–98°/0,8 Torr), Ausbeute 60%. UV: 286 (2910), 236 (7300); Min. 261 (690). IR (Film): 3460, 3370 (NH₂); 1647 (C=C); 1617, 1508 (Aromat); 915 (CH₂=CH). ¹H-NMR (CCl₄, vgl. [39]): 6,9–6,3 (*m*, 4 arom. H); 6,25–5,5 (*m*, H–C(3'')); 5,35–4,85 (*m*, 2 H–C(4'')); 3,91 (*t*, *J* = 7, 2 H–C(1'')); 3,58 (*s*, NH₂, austauschbar mit D₂O); 2,7–2,2 (*m*, 2 H–C(2'')). MS: 163 (63, *M*⁺), 122 (6), 109 (100), 108 (71), 80 (63), 55 (56). Anal. ber. für C₁₀H₁₃NO (163,21): C 73,59, H 8,03, N 8,58; gef.: C 73,37, H 8,11, N 8,73.

1.1.2.3. 2-(4'-Pentyloxy)*anilin* (**8d**). Sdp. 90°–95°/0,15 Torr, Ausbeute 53%. UV: 286 (1990), 236 (5130); Min. 261 (560). IR (Film): 3475, 3380 (NH₂); 1647 (C=C); 1620, 1509 (Aromat); 917 (CH₂=CH). ¹H-NMR: 7,0–6,5 (*m*, 4 arom. H); 6,3–5,6 (*m*, H–C(4'')); 5,25–4,8 (*m*, 2 H–C(5'')); 3,94 (*t*, *J* = 6, 2 H–C(1'')); 3,69 (*s*, NH₂, austauschbar mit D₂O); 2,4–2,1 (*q*-artiges *m*, 2 H–C(3'')); 2,1–1,7 (*quint.*-artiges *m*, 2 H–C(2'')). MS: 177 (29, *M*⁺), 109 (100), 108 (33), 80 (69). Anal. ber. für C₁₁H₁₅NO (177,24): C 74,54, H 8,53, N 7,90; gef.: C 74,65, H 8,75, N 7,92.

1.1.2.4. 3-(4'-Pentyloxy)*anilin*. Sdp. 95°–99°/0,075 Torr, Ausbeute 66%. UV: 286 (2100), 236,5 (6540); Min. 263 (530). IR (CHCl₃): 3440, 3390 (NH₂); 1647 (C=C); 1628, 1608, 1501 (Aromat); 922 (CH₂=CH). ¹H-NMR: 7,3–6,8 (*m*, 1 arom. H); 6,5–6,15 (*m*, mit *s* bei 6,30, 3 arom. H); 6,15–5,5 (*m*, H–C(4'')); 5,3–4,8 (*m*, 2 H–C(5'')); 3,94 (*t*, *J* = 6, 2 H–C(1'')); 3,65 (*s*, NH₂, austauschbar mit D₂O); 2,5–1,5 (*m*, 2 H–C(3''), 2 H–C(2'')). MS: 177 (18, *M*⁺), 110 (24), 109 (100), 81 (23), 80 (14). Anal. ber. für C₁₁H₁₅NO (177,24): C 74,54, H 8,53, N 7,90; gef.: C 74,29, H 8,74, N 7,80.

1.2. *Glycinerester*. *Allgemeine Vorschrift*. Ein Gemisch von 0,085 mol des entsprechenden Anilins und die äquimolaren Mengen von α-Bromphenylethylsäure-ethylester (**4**) [12] und NaOAc·3 H₂O wurden in 17 ml EtOH 15–22 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit 60 ml 2*N* Na₂CO₃-Lsg. versetzt, der ausgefallene Ester abgenutscht, mit H₂O gewaschen und umkristallisiert.

1.2.1. 2-(2'-Allylanilino)-2-phenylethylsäure-ethylester (**5**). Schmp. 51°–52° (Petrolether 30°–60°), Ausbeute 37%. UV (Cyclohexan): 292 (3130), 242 (13900); Min. 272 (2170). IR: 3400 (NH); 1739 (C=O, Ester); 1640 (C=C); 1605, 1585, 1510 (Aromat); 917 (CH₂=CH). ¹H-NMR: 7,7–6,8 (*m*, 7 arom. H); 6,8–6,5 (*t*-artiges *m*, 1 arom. H); 6,5–6,25 (*d* mit Fs., *J* = 7,5, 1 arom. H); 6,25–5,7 (*m*, H–C(2'')); 5,5–4,9 (*m*, mit *s* bei 5,07, 2 H–C(3''), NH, H–C(2)); der Bereich von 5,5–4,9 wird zu 4 H, nach Austausch mit D₂O zu 3 H integriert); 4,5–3,95 (*m*, CH₃CH₂COO); 3,40 (*d*, *J* = 6, 2 H–C(1'')); 1,17 (*t*, *J* = 7, CH₃CH₂COO). MS: 295 (16, *M*⁺), 222 (100), 130 (13), 91 (28). Mol-gew.: gef. 307. Anal. ber. für C₁₉H₂₁NO₂ (295,37): C 77,26, H 7,17, N 4,74; gef.: C 76,99, H 7,12, N 4,98.

1.2.2. 2-(2'-Allyloxyanilino)-2-phenylethylsäure-ethylester (**9a**). Schmp. 45°–46° (Pentan), Ausbeute 51%. UV: 289 (3110), 243 (11900); Min. 272 (2180). IR: 3415 (NH); 1731 (C=O, Ester); 1651 (C=C); 1604, 1515 (Aromat); 924 (CH₂=CH). ¹H-NMR: 7,7–7,15 (*m*, 5 arom. H); 6,95–6,3 (*m*, 4 arom. H); 6,3–5,9 (*m*, H–C(2'')); 5,75–5,2 (*m* mit br. *d* bei 5,61, *J* = 6, 2 H–C(3''), NH; NH austauschbar mit D₂O); 5,07 (*d*, *J* = 6, nach Zugabe von D₂O *s* bei 5,04, H–C(2)); 4,59 (*d* mit Fs., *J* = 5, 2 H–C(1'')); 4,4–4,0 (*m*, CH₃CH₂COO); 1,20 (*t*, *J* = 6,5, CH₃CH₂COO). MS: 311 (38, *M*⁺), 270 (28), 238 (100), 198 (12), 197 (22), 196 (36), 120 (34), 91 (16). Anal. ber. für C₁₉H₂₁NO₃ (311,37): C 73,29, H 6,80, N 4,50; gef.: C 73,48, H 6,58, N 4,79.

1.2.3. 2-[2'-(2"-Methylallyloxy)anilino]-2-phenylelessigsäure-ethylester (**9b**). Schmp. 86°–87° (Petrolether 60–90°), Ausbeute 77%. UV: 288 (3840), 242 (12400); Min. 272 (3100). IR: 3420 (NH); 1736 (C=O, Ester); 1660 (C=C); 1604, 1522 (Aromat); 888 (CH₂=C). ¹H-NMR: 7,7–7,1 (*m*, 5 arom. H); 6,9–6,45 (*m*, 3 arom. H); 6,45–6,2 (*m*, 1 arom. H); 5,63 (br. *s*, NH, austauschbar mit D₂O); 5,3–4,9 (*m* mit *s* bei 5,04, 2 H–C(3''), H–C(2)); 4,45 (*s*, 2 H–C(1'')); 4,3–3,9 (*m*, CH₃CH₂COO); 1,86 (*s*, CH₃–C(2'')); 1,16 (*t*, *J* = 7, CH₃CH₂COO). MS: 325 (40, *M*⁺), 270 (42), 253 (19), 252 (100), 198 (15), 197 (23), 196 (45), 120 (38), 91 (19). Anal. ber. für C₂₀H₂₃NO₃ (325,39): C 73,82, H 7,12, N 4,30; gef.: C 74,01, H 7,34, N 4,38.

1.2.4. 2-[2'-(3"-Butenyloxy)anilino]-2-phenylelessigsäure-ethylester (**9c**). Schmp. 43°–44° (Pentan), Ausbeute 65%. UV: 289 (3560), 243,5 (12200); Min. 271,5 (2510). IR: 3430 (NH); 1733 (C=O, Ester); 1649 (C=C); 1609, 1519 (Aromat); 930 (CH₂=CH). ¹H-NMR: 7,6–7,1 (*m*, 5 arom. H); 6,85–6,45 (*m*, 3 arom. H); 6,45–6,2 (*m*, 1 arom. H); 6,1–5,65 (*m*, H–C(3'')); 5,51 (br. *d*, *J* = 6, NH, austauschbar mit D₂O); 5,35–4,9 (*m* mit *d* bei 5,00, *J* = 6, nach Zugabe von D₂O *s* bei 5,10, 2 H–C(4''), H–C(2)); 4,4–3,85 (*m* mit *t* bei 4,01, *J* = 7, CH₃CH₂COO, 2 H–C(1'')); 2,8–2,4 (*m*, 2 H–C(2'')); 1,18 (*t*, *J* = 7, CH₃CH₂COO). MS: 325 (21, *M*⁺), 252 (100), 198 (10), 196 (14), 120 (25), 91 (18), 55 (28). Anal. ber. für C₂₀H₂₃NO₃ (325,39): C 73,82, H 7,12, N 4,30; gef.: C 73,54, H 7,00, N 4,28.

1.2.5. 2-[2'-(4"-Pentenloxy)anilino]-2-phenylelessigsäure-ethylester (**9d**). Schmp. 41°–42° (Pentan), Ausbeute 76%. UV: 289 (3510), 243 (12200); Min. 271 (2480). IR: 3415 (NH); 1740 (C=O, Ester); 1645 (C=C); 1609, 1524 (*sh*), 1516 (Aromat); 924 (CH₂=CH). ¹H-NMR: 7,7–7,15 (*m*, 5 arom. H); 6,95–6,5 (*m*, 3 arom. H); 6,5–6,25 (*m*, 1 arom. H); 6,1–5,65 (*m*, H–C(4'')); 5,58 (*d*, *J* = 5, NH, austauschbar mit D₂O); 5,3–4,9 (*m* mit *d* bei 5,05, *J* = 5, nach D₂O-Austausch *s* bei 5,04, 2 H–C(5''), H–C(2)); 4,4–3,9 (*m* mit *t* bei 4,02, *J* = 6,5, CH₃CH₂COO, 2 H–C(1'')); 2,5–2,25 (*q*-artiges *m*, 2 H–C(3'')); 2,25–1,7 (*quint.*-artiges *m*, 2 H–C(2'')); 1,19 (*t*, *J* = 7, CH₃CH₂COO). MS: 339 (25, *M*⁺), 267 (21), 266 (100), 198 (14), 196 (10), 120 (26), 91 (23), 69 (13). Anal. ber. für C₂₁H₂₅NO₃ (339,42): C 74,31, H 7,42, N 4,13; gef.: C 74,46, H 7,29, N 4,19.

1.2.6. 2-[3'-(4"-Pentenloxy)anilino]-2-phenylelessigsäure-ethylester. Schmp. 57°–58° (Petrolether 30°–60°), Ausbeute 62%. UV: 289 (2830), 245 (10400); Min. 272,5 (1810). IR: 3405 (NH); 1733 (C=O, Ester); 1647 (C=C); 1624, 1591, 1518 (Aromat); 918 (CH₂=CH). ¹H-NMR: 7,6–7,05 (*m*, 5 arom. H); 6,88 (*t*-artiges *m*, 1 arom. H); 6,3–5,95 (*m* mit *s* bei 6,01, 3 arom. H); 5,95–5,5 (*m*, H–C(4'')); 5,2–4,7 (*m* mit *s* bei 4,92, 2 H–C(5''), NH, H–C(2)); Integration von 5,2–4,7 ergibt 4 H, nach D₂O-Austausch 3 H); 4,35–3,9 (*m*, CH₃CH₂COO); 3,76 (*t*, *J* = 6,5, 2 H–C(1'')); 2,10 (*q*, *J* = 6,5, 2 H–C(3'')); 1,74 (*quint.*, *J* = 6,5, 2 H–C(2'')); 1,10 (*t*, *J* = 7, CH₃CH₂COO). MS: 339 (16, *M*⁺), 266 (100), 198 (24), 196 (10). Anal. ber. für C₂₁H₂₅NO₃ (339,42): C 74,31, H 7,42, N 4,13; gef.: C 74,02, H 7,22, N 4,15.

1.3. *Glycine. Allgemeine Vorschrift.* Die Glycinerester wurden mit einem 3fach molaren Überschuss 10% NaOH während 2–6 h unter Rückfluss erhitzt. Das erkaltete Gemisch wurde mit H₂O verdünnt und mit HOAc versetzt, die ausgefallene Aminosäure abgenutscht und getrocknet.

1.3.1. 2-(2'-Allylanilino)-2-phenylelessigsäure. Schmp. 129°–133° (Zers.), Ausbeute 92%. UV: 291 (2500), 242 (13100); Min. 272 (1820). IR: 3440 (NH); 3200–2500 (COOH); 1715 (C=O, Säure); 1637 (C=C); 1605, 1586, 1517, 1505 (Aromat); 913 (CH₂=CH). ¹H-NMR: 8,0–6,85 (*m*, 7 arom. H, *ca.* 1 H); 6,85–6,5 (*t*-artiges *m*, 1 arom. H); 6,5–6,25 (*d*-artiges *m*, 1 arom. H); 6,25–5,7 (*m*, H–C(2'')); 5,4–5,0 (*m* mit *s* bei 5,10, 2 H–C(3''), H–C(2)); 3,37 (*d*, mit Fs., *J* = 7, 2 H–C(1'')). MS: 267 (23, *M*⁺), 222 (100), 206 (12), 193 (10), 144 (10), 132 (11), 130 (23), 117 (12), 115 (14), 105 (16), 91 (47), 77 (21). Mol.-gew. (i-PrOH): gef. 260. Anal. ber. für C₁₇H₁₇NO₂ (267,31): C 76,38, H 6,14, N 5,24; gef.: C 76,13, H 6,20, N 5,16.

1.3.2. 2-(2'-Allyloxyanilino)-2-phenylelessigsäure (**10a**). Schmp. 124°–126° (Zers.), Ausbeute 91%. UV: 290 (3340), 244 (12100); Min. 274 (2520). IR: 3440 (NH); 3140–2500 (COOH); 1716 (C=O, Säure); 1650 (C=C); 1609, 1520 (Aromat); 930 (CH₂=CH). ¹H-NMR ((CD₃)₂CO): 7,7–7,15 (*m*, 5 arom. H); 7,0–5,8 (*m*, 4 arom. H, H–C(2'')); 5,7–5,0 (*m* mit *s* bei 5,14, 2 H–C(3''), H–C(2)); 4,63 (*d* mit Fs., *J* = 5, 2 H–C(1'')). MS: 283 (11, *M*⁺), 242 (18), 238 (20), 197 (29), 196 (69), 167 (18), 135 (17), 120 (59), 108 (29), 104 (25), 92 (10), 91 (48), 77 (42), 65 (51), 39 (100). Anal. ber. für C₁₇H₁₇NO₃ (283,31): C 72,06, H 6,05, N 4,94; gef.: C 71,87, H 6,13, N 4,96.

1.3.3. 2-[2'-(2"-Methylallyloxy)anilino]-2-phenylelessigsäure (**10b**). Schmp. 123°–125° (Zers.), Ausbeute 98%. UV: 289 (3440), 243,5 (12000); Min. 273 (2640). IR: 3420 (NH); 3260–2500 (COOH); 1708 (C=O, Säure); 1659 (C=C); 1602, 1521 (Aromat); 895 (CH₂=C). ¹H-NMR: 7,95 (br. *s*, NH und COOH, austauschbar mit D₂O); 7,7–7,1 (*m*, 5 arom. H); 6,9–6,5 (*m*, 3 arom. H); 6,5–6,3 (*m*, 1 arom. H); 5,2–4,85 (*m* mit *s* bei 5,08, 2 H–C(3''), H–C(2)); 4,47 (br. *s*, 2 H–C(1'')); 1,83 (*s*, CH₃–C(2'')). MS: 297 (41, *M*⁺), 252 (42), 243 (12), 242 (78), 198 (32), 196 (79), 135 (66), 120 (78), 109 (14), 108 (90), 107 (25), 104 (25), 91 (59), 77 (56), 65 (90), 55 (71), 44 (83), 39 (100). Anal. ber. für C₁₈H₁₉NO₃ (297,35): C 72,70, H 6,44, N 4,71; gef.: C 72,90, H 6,71, N 4,65.

1.3.4. 2-[2'-(3"-Butenyloxy)anilino]-2-phenylelessigsäure (**10c**). Schmp. 105°–108° (Zers.), Ausbeute 93%. UV: 290 (3300), 245 (11860); Min. 273 (2340). IR: 3440 (NH); 3260–2500 (COOH); 1728 (C=O, Säure); 1647 (C=C); 1610, 1526, 1519 (Aromat); 925 (CH₂=CH). ¹H-NMR ((CD₃)₂CO): 7,7–7,2 (*m*, 5 arom. H); 7,0–6,3 (*m*, 4 arom. H

und ca. 2 H); 6,25–5,75 (*m*, H–C(3'')); 5,4–5,0 (*m* mit *s* bei 5,14, 2 H–C(4''), H–C(2)); 4,08 (*t*, *J* = 6,5, 2 H–C(1'')); 2,8–2,4 (*m*, 2 H–C(2'')). MS: 297 (37, *M*⁺), 252 (100), 198 (22), 196 (39), 120 (57), 109 (40), 108 (26), 104 (18), 91 (54), 55 (83). Anal. ber. für C₁₈H₁₉NO₃ (297,35): C 72,70, H 6,44, N 4,71; gef.: C 72,45, H 6,34, N 4,77.

1.3.5. 2-[2'-(4''-Pentenyl)oxy]anilino]-2-phenylelessigsäure (**10d**). Schmp. 96°–99° (Zers.), Ausbeute 95%. UV: 290 (3920), 239 (12300); Min. 274 (3070). IR: 3430 (NH); 3250–2500 (COOH); 1717 (C=O, Säure); 1648 (C=C); 1607, 1525 (Aromat); 910 (CH₂=CH). ¹H-NMR: 8,26 (br. *s*, NH und COOH, austauschbar mit D₂O); 7,7–7,2 (*m*, 5 arom. H); 7,0–6,55 (*m*, 3 arom. H); 6,55–6,25 (*m*, 1 arom. H); 6,1–5,65 (*m*, H–C(4'')); 5,3–4,9 (*m* mit *s* bei 5,08, 2 H–C(5''), H–C(2)); 4,02 (*t*, *J* = 6,5, 2 H–C(1'')); 2,5–2,15 (*q*-artiges *m*, 2 H–C(3'')); 2,15–1,75 (*quint.*-artiges *m*, 2 H–C(2'')). MS: 311 (32, *M*⁺), 266 (99), 198 (33), 196 (31), 120 (51), 91 (47), 80 (13), 79 (28), 65 (29), 39 (100). Anal. ber. für C₁₉H₂₁NO₃ (311,37): C 73,29, H 6,80, N 4,50; gef.: C 73,43, H 7,06, N 4,55.

1.3.6. 2-[3'-(4''-Pentenyl)oxy]anilino]-2-phenylelessigsäure. Die Säure wurde als zähes Öl erhalten und sofort weiterverarbeitet (s. 1.4.6 und 1.5.6).

1.4. N-Nitrosoglycine. Allgemeine Vorschrift. In einem Gemisch von 90 ml HOAc, 30 ml EtOH und 60 ml 1N H₂SO₄ wurden bei 0° 0,02 mol des entsprechenden Glycins suspendiert. Dann wurde ein 1,1fach molarer Überschuss NaNO₂ in 5 ml H₂O zugetropft, wobei sich eine klare Lsg. bildete. Nach 2 h Rühren bei 0° wurde die N-Nitrososäure durch Zugabe von H₂O ausgefällt, abgenutscht, gewaschen und bei 0,01 Torr getrocknet.

1.4.1. 2-(2'-Allyl-N-nitrosoanilino)-2-phenylelessigsäure (**6**). Schmp. 119°–121° (Zers.), Ausbeute 73%. IR: 3200–2400 (COOH); 1720 (C=O, Säure); 1642 (C=C); 1495 (Aromat); 1429 (N–N=O); 917 (CH₂=CH). ¹H-NMR ((CD₃)₂CO/D₂O): 7,7–7,0 (*m*, 9 arom. H); 6,10 (*s*, H–C(2)); 6,0–5,4 (*m*, H–C(2'')); 5,2–4,75 (*m*, 2 H–C(3'')); 3,21 (*d* mit Fs., *J* = 6,5, 2 H–C(1'')). Mol.-gew. (i-PrOH): gef. 296. Anal. ber. für C₁₇H₁₆N₂O₃ (296,31): C 68,90, H 5,44, N 9,45; gef.: C 69,13, H 5,59, N 9,19.

1.4.2. 2-(2'-Allyloxy-N-nitrosoanilino)-2-phenylelessigsäure (**11a**). Schmp. 94°–96° (Zers.), Ausbeute 71%. IR: 3300–2400 (COOH); 1718 (C=O, Säure); 1650 (C=C); 1600, 1500 (Aromat); 1430 (N–N=O); 930 (CH₂=CH). ¹H-NMR ((CD₃)₂CO): 7,8–6,5 (*m*, 9 arom. H); 6,3–5,6 (*m* mit *s* bei 6,01, H–C(2''), H–C(2)); 5,5–5,0 (*m*, 2 H–C(3'')); 4,75–3,9 (*m*, 2 H–C(1'')). Anal. ber. für C₁₇H₁₆N₂O₄ (312,31): C 65,37, H 5,16, N 8,97; gef.: C 65,14, H 4,89, N 8,91.

1.4.3. 2-[2'-(2''-Methylallyloxy)-N-nitrosoanilino]-2-phenylelessigsäure (**11b**). Schmp. 110°–112° (Zers.), Ausbeute 72%. IR: 3240–2800 (COOH); 1715 (C=O, Säure); 1660 (C=C); 1599, 1500 (Aromat); 1440 (N–N=O); 910 (CH₂=C). ¹H-NMR: 9,15 (br. *s*, COOH, austauschbar mit D₂O); 7,5–6,45 (*m*, 9 arom. H); 5,93 (*s*, H–C(2)); 4,90 (br. *s*, 2 H–C(3'')); 4,4–3,8 (*m*, 2 H–C(1'')); 1,70 (br. *s*, CH₃–C(2'')). Anal. ber. für C₁₈H₁₈N₂O₄ (326,35): C 66,24, H 5,55, N 8,58; gef.: C 66,30, H 5,60, N 8,84.

1.4.4. 2-[2'-(3''-Butenyl)oxy]-N-nitrosoanilino]-2-phenylelessigsäure (**11c**). Schmp. 103°–104° (Zers.), Ausbeute 69%. IR: 3200–2500 (COOH); 1720 (C=O, Säure); 1650 (C=C); 1603, 1506 (Aromat); 1445 (N–N=O); 923 (CH₂=CH). ¹H-NMR ((CD₃)₂CO/D₂O): 7,95–6,7 (*m*, 9 arom. H); 6,3–5,5 (*m* mit *s* bei 6,02, H–C(3''), H–C(2)); 5,4–4,85 (*m*, 2 H–C(4'')); 4,2–3,4 (*m*, 2 H–C(1'')); 2,7–2,2 (*m*, 2 H–C(2'')). Anal. ber. für C₁₈H₁₈N₂O₄ (326,35): C 66,24, H 5,55, N 8,58; gef.: C 66,52, H 5,83, N 8,46.

1.4.5. 2-[N-Nitroso-2'-(4''-pentenyl)oxy]anilino]-2-phenylelessigsäure (**11d**). Schmp. 72°–74° (Zers.), Ausbeute 64%. IR: 3260–2500 (COOH); 1720 (C=O, Säure); 1643 (C=C); 1602, 1501 (Aromat), 1434 (N–N=O); 912 (CH₂=CH). ¹H-NMR: 9,34 (br. *s*, COOH); 8,0–6,4 (*m*, 9 arom. H); 6,1–5,3 (*m* mit *s* bei 5,92, H–C(4''), H–C(2)); 5,3–4,7 (*m*, 2 H–C(5'')); 4,2–3,3 (*m*, 2 H–C(1'')); 2,3–1,4 (*m*, 2 H–C(3''), 2 H–C(2'')). Anal. ber. für C₁₉H₂₀N₂O₄ (340,37): C 67,04, H 5,92, N 8,23; gef.: C 67,25, H 6,22, N 8,24.

1.4.6. 2-[N-Nitroso-3'-(4''-pentenyl)oxy]anilino]-2-phenylelessigsäure. Die Nitroso-Verbindung fiel als zähes Öl an und wurde nach Trocknung bei 0,01 Torr roh weiterverarbeitet (s. 1.5.6).

1.5. Sydnone. Allgemeine Vorschrift. In Analogie zu [12] und [18] wurden jeweils 9,5 mmol N-Nitrososäure in 25 ml Ac₂O (*c* = 0,38M) bei 40–50° unter Lichtausschluss 8–10 h gerührt. Nach dem Abdampfen des Lsgm. (RV.) bei 50° wurde der Rückstand aus EtOH umkristallisiert.

1.5.1. 3-(2'-Allylphenyl)-4-phenylsydnon (**1**). In Abweichung von der allgemeinen Vorschrift wurden 300 mg (1,01 mmol) **6** in 2,5 ml Ac₂O gelöst (*c* = 0,405M). Nach 2,2 h Rühren bei 35–40° unter Lichtausschluss wurde die Lsg. auf Eiswasser gegossen. Nach 30 min Rühren und Stehen bei –5° über Nacht war das ölige Gemisch erstarrt. Der Festkörper wurde mit H₂O und wenig kaltem EtOH gewaschen, getrocknet und mittels präp. DC an Kieselgel bei 0° (Et₂O) gereinigt. Kristallisation aus EtOH ergab 132 mg (47%) **1** vom Schmp. 93,5°–94,5°. UV¹¹⁾: 332 (8820), 260 (sh, 5110), 245 (7580); Min. 286 (1780). IR: 1755, 1740 (C=O, Sydnon); 1643 (C=C); 1604, 1518, 1495

¹¹⁾ Das Sydnon **1** ist in Lsg. bei RT. nicht stabil; die angegebenen ε-Werte wurden 30 min nach dem Lösen von **1** bestimmt.

(Aromat); 1260, 1010 (Sydnon); 925 ($\text{CH}_2=\text{CH}$). $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2)¹²: 7,75–7,05 (*m* mit *s* bei 7,25, 9 arom. H); 5,9–5,45 (*m*, $\text{H-C}(2'')$); 5,15–4,8 (*m*, 2 $\text{H-C}(3'')$); 3,19 (*d* mit Fs., $J = 6,5$, 2 $\text{H-C}(1'')$). MS: 278 (22, M^+), 248 (3), 234 (8), 220 (100), 131 (14), 130 (11), 115 (40), 105 (20), 103 (20), 91 (28), 77 (19). Anal. ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$ (278,32): C 73,36, H 5,07, N 10,07; gef.: C 73,14, H 5,09, N 10,25.

1.5.2. 3-(2'-Allyloxyphenyl)-4-phenylsydnon (**12a**). Schmp. 96,5°–97,5°, Ausbeute 52%. UV: 331,5 (10700), 264,5 (sh, 5560), 244 (9390); Min. 288 (4110). IR: 1760, 1743 (C=O , Sydnon); 1650 (C=C); 1604, 1524, 1503 (Aromat), 1265, 1010 (Sydnon); 940 ($\text{CH}_2=\text{CH}$). $^1\text{H-NMR}$ ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): 7,95–6,95 (*m*, 9 arom. H); 5,9–5,45 (*m*, $\text{H-C}(2'')$); 5,3–4,95 (*m*, 2 $\text{H-C}(3'')$); 4,49 (*d* mit Fs., $J = 5$, 2 $\text{H-C}(1'')$). MS: 294 (19, M^+), 236 (100), 195 (80), 167 (15), 105 (23), 91 (10), 77 (25). Anal. ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$ (294,30): C 69,37, H 4,80, N 9,52; gef.: C 69,51, H 4,96, N 9,61.

1.5.3. 3-[2'-(2"-Methylallyloxy)phenyl]-4-phenylsydnon (**12b**). Schmp. 97°–98,5°, Ausbeute 61%. UV: 330,5 (10800), 278 (sh, 4750), 265 (sh, 5650), 244 (9410); Min. 289 (3960). IR: 1730 (C=O , Sydnon); 1601, 1520, 1497 (Aromat); 1267, 1007 (Sydnon); 882 ($\text{CH}_2=\text{C}$). $^1\text{H-NMR}$: 7,8–6,95 (*m*, 9 arom. H); 4,95–4,65 (*m*, 2 $\text{H-C}(3'')$); 4,28 (*s*, 2 $\text{H-C}(1'')$); 1,53 (*s*, $\text{CH}_3-\text{C}(2'')$). MS: 308 (15, M^+), 250 (36), 195 (25), 167 (12), 77 (17), 64 (20), 62 (27), 55 (100). Anal. ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$ (308,32): C 70,11, H 5,23, N 9,09; gef.: C 70,32, H 5,13, N 9,33.

1.5.4. 3-[2'-(3"-Butenyloxy)phenyl]-4-phenylsydnon (**12c**). Schmp. 72,5°–73,5°, Ausbeute 56%. UV: 332 (11100), 263 (sh, 5860), 244 (9390); Min. 289 (4200). IR: 1738 (C=O , Sydnon); 1647 (C=C); 1609, 1510 (Aromat), 1268 (Sydnon); 925 ($\text{CH}_2=\text{CH}$). $^1\text{H-NMR}$: 7,75–6,9 (*m*, 9 arom. H); 5,75–5,25 (*m*, $\text{H-C}(3'')$); 5,2–4,75 (*m*, 2 $\text{H-C}(4'')$); 3,80 (*t*, $J = 6,5$, 2 $\text{H-C}(1'')$); 2,3–2,0 (*m*, 2 $\text{H-C}(2'')$). MS: 308 (24, M^+), 250 (75), 208 (24), 197 (13), 196 (81), 195 (15), 167 (12), 93 (10), 77 (18), 55 (100). Anal. ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$ (308,32): C 70,11, H 5,23, N 9,09; gef.: C 69,96, H 5,38, N 9,29.

1.5.5. 3-[2'-(4"-Pentenloxy)phenyl]-4-phenylsydnon (**12d**). Schmp. 68°–69,5°, Ausbeute 59%. UV: 332,5 (11390), 279 (sh, 4830), 260 (sh, 6210), 244 (10050); Min. 289 (4230). IR: 1737 (C=O , Sydnon); 1644 (C=C); 1603, 1520, 1503 (Aromat); 1257, 1008 (Sydnon); 917 ($\text{CH}_2=\text{CH}$). $^1\text{H-NMR}$: 7,7–6,8 (*m*, 9 arom. H); 5,8–5,3 (*m*, $\text{H-C}(4'')$); 5,1–4,5 (*m*, 2 $\text{H-C}(5'')$); 3,71 (*t*, $J = 6,5$, 2 $\text{H-C}(1'')$); 2,0–1,6 (*q*-artiges *m*, 2 $\text{H-C}(3'')$); 1,6–1,25 (*quint.*-artiges *m*, 2 $\text{H-C}(2'')$). MS: 322 (3, M^+), 264 (7), 196 (15), 77 (7), 69 (27), 41 (100). Anal. ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$ (322,35): C 70,79, H 5,63, N 8,69; gef.: C 70,56, H 5,84, N 8,77.

1.5.6. 3-[3'-(4"-Pentenloxy)phenyl]-4-phenylsydnon (**12e**). Schmp. 90°–92°, Ausbeute (bezogen auf eingesetzten Ester (vgl. 1.3.6 und 1.4.6)) 20%. UV: 332,5 (10200), 241 (11300); Min. 287,5 (4040). IR: 1745 (C=O , Sydnon); 1643 (C=C); 1608, 1517, 1492 (Aromat); 1260 (Sydnon); 930 ($\text{CH}_2=\text{CH}$). $^1\text{H-NMR}$: 7,6–7,1 (*m*, 7 arom. H); 7,1–6,9 (*m*, 2 arom. H); 6,05–5,6 (*m*, $\text{H-C}(4'')$); 5,2–4,85 (*m*, 2 $\text{H-C}(5'')$); 3,91 (*t*, $J = 7$, 2 $\text{H-C}(1'')$); 2,16 (*q*, $J = 7$, 2 $\text{H-C}(3'')$); 1,79 (*quint.*, $J = 7$, 2 $\text{H-C}(2'')$). MS: 322 (13, M^+), 265 (21), 264 (100), 196 (10), 92 (19), 41 (13). Anal. ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$ (322,35): C 70,79, H 5,63, N 8,69; gef.: C 70,61, H 5,76, N 8,62.

2. Reaktionen der Sydnone. – 2.1. Thermisches Verhalten der Sydnone. 2.1.1. 3-(2'-Allylphenyl)-4-phenylsydnon (**1**).

1,75 g (5,9 mmol) der Nitrososäure **6** (vgl. 1.4.1) wurden in 10 ml Ac_2O gelöst ($c = 0,59\text{M}$) und die rasch filtrierte Lsg. 14 h bei 35° und 4 h bei 50° unter Lichtausschluss gerührt. Das ausgefallene farblose Pulver wurde abgenutscht und mit wenig Ac_2O sowie mit Et_2O gewaschen: 820 mg (50%) analysenreines 1-Phenyl-1,5-methano-1,2,5,6-tetrahydro-1,2,3-oxadiazolo[3,2-*a*]cinnolin-2-on (**13**) vom Schmp. 174°–176° (Zers.); Schmp. (Zers.) nach Umkristallisation aus EtOH : 175°–178°. UV: 274 (sh, 280), 268 (540), 264 (sh, 670), 262 (720), 257,5 (sh, 850), 255,5 (sh, 910), 230 (sh, 5110); Min. 267 (500), 261 (680). IR: 1798 (C=O , gespanntes 5Ring-Lacton, vgl. [40]); 1580, 1486 (Aromat); weitere intensive Banden bei 1210, 1185, 1130, 1055, 898, 840. IR (CH_2Cl_2): 1815, 1805 (C=O , Lacton, vgl. [40]). $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): 7,6–6,8 (*m* mit *s* bei 7,43, 8 arom. H); 6,54 (*d* mit Fs., $J = 8$, 1 arom. H); 4,55–4,3 (*m*, $\text{H-C}(5)$); 3,60 (*dd*, $J_{\text{gem}} = 16,5$, $J(6,5) = 4$, $\text{H}_a-\text{C}(6)$)¹³; 2,90 (*dd*, $J_{\text{gem}} = 16,5$, $J(6,5) = 2$, $\text{H}_b-\text{C}(6)$); 2,55–2,1 (*AB*-Teil eines *ABX*-Systems, $J_{AB} = 13,5$, $J(12,5) = 7$ bzw. 4, 2 $\text{H-C}(12)$). Entkopplungen: 4,45→br. *d* bei 3,56, $J = 16,5$, *d* bei 2,88, $J = 16,5$, *AB*-System bei 2,39 und 2,20, $J_{AB} = 13,5$. $^{13}\text{C-NMR}$ ($[(\text{CH}_3)_3\text{N}]_3\text{PO}$): 176,1 (*s*, $\text{C}(2)$, 5Ring-Lacton); 140,2 (arom. $\text{C}(10a)$); 129,9–125,2 (8 Signale, arom. C); 81,0 (*s*, $\text{C}(1)$); 65,9 (*d*, $\text{C}(5)$); 36,0, 29,1 (2*t*, $\text{C}(6)$, $\text{C}(12)$). MS: 278* (24, M^+), $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2^+$, 248* (5, $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{NO}^+$), 234* (21, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2^+$), 233 (17), 220* (10, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}^+$), 207 (12), 206 (11), 205 (16), 204 (15), 203 (12), 191 (11), 131 (28), 115 (27), 105 (100), 103 (66), 91 (33), 77 (54). Mol-gew.: gef. 224. Anal. ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$ (278,30): C 73,36, H 5,07, N 10,07; gef.: C 73,06, H 5,17, N 10,30.

Kinetik der Umwandlung von **1** in **13**. a) Die Änderung des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums einer Lsg. von **1** in CD_2Cl_2 wurde zeitlich verfolgt. Dabei nahm die Intensität der charakteristischen Signale bei 5,9–5,4 (*m*, $\text{H-C}(2'')$),

¹²) Die Signale des sich bei RT. langsam bildenden **13** (vgl. 2.1.1) sind nicht angegeben.

¹³) Als H_a wird jeweils das diastereotopie H bei tieferem Feld, als H_b dasjenige bei höherem Feld bezeichnet.

5,15–4,8 (*m*, 2 H–C(3'')) und 3,19 (*d*, 2 H–C(1'')) ab, während die charakteristischen Signale von **13** bei 6,49 (*d*, 1 arom. H), 4,55–4,3 (*m*, H–C(5)), 3,58 (*dd*, H_a–C(6)), 2,86 (*dd*, H_b–C(6)) und 2,55–2,1 (*m*, 2 H–C(12)) zunahmen. Nach 3 Wochen Stehen bei RT. waren im ¹H-NMR-Spektrum nur noch die Signale von **13** sichtbar. In einem entsprechenden Experiment in (CD₃)₂CO (18 mg **1** in *ca.* 0,5 ml) fielen nach 10 d Stehen bei RT. Kristalle von **13** aus (5,5 mg, Schmp. 176–178°, Mischschmp., IR). Aus dem Filtrat wurden weitere 6 mg **13** isoliert (Mischschmp., IR); Gesamtausbeute 64%.

b) Im IR-Spektrum (CH₂Cl₂) konnte die Umwandlung **1** → **13** ebenfalls verfolgt werden: Verschwinden der Banden von **1** bei 1740 und 1640; Auftreten der Banden von **13** bei 1818, 1805, 1054 und 840. Im festen Zustand erfolgt die Umwandlung nur langsam.

c) Die Reaktionsgeschwindigkeit der Umwandlung **1** → **13** (*ca.* 10^{−4}M in Decan) wurde UV-spektroskopisch bei 5 Temp. zwischen 49,1 und 74,0° gemessen¹⁴⁾. Die Konzentrationsabnahme von **1** wurde durch kontinuierliche Aufzeichnung der optischen Dichte bei 332 nm in einem Spektralphotometer des Typs *Perkin Elmer 356* gemessen. Bei 322 nm absorbiert ausschliesslich **1**. Die Temp. des Küvettenhalters wurde mit Hilfe eines Umlaufthermostaten auf ±0,5° konstant gehalten. Die effektive Temp. der Lsg. wurde mit einem im Küvettedeckel eingebauten Kupfer-Konstantan-Thermoelement gemessen. Die Kurven wurden nach üblichem Verfahren ausgewertet. Bei den beiden tieferen Temp. (52,5° und 49,1°) war es wegen der längeren Messzeit nötig, Korrekturen für einen Nulliniendrift vorzunehmen. *k*-Werte sind unten angegeben:

T [°C] (±0,5°)	<i>k</i> × 10 ³ [s ^{−1}]
74,0	1,966 ± 3%
65,6	0,8159 ± 3%
56,3	0,3379 ± 3%
52,5	0,2214 ± 3%
49,1	0,1692 ± 3%

2.1.2. (*ω*-Alkenyloxyphenyl)sydnone **12a–e**. Die Lsg. der Sydnone **12a–e** in EtOH (*c* = 1,15–1,8 × 10^{−4}M) wurden unter Lichtausschluss mindestens 48 h bei RT. stehen gelassen. Dabei blieben die UV-Spektren der Lsg. unverändert.

2.2. *Bestrahlungen der Sydnone*. 2.2.1. *Bestrahlungsvorversuche*. 1,0–1,6 × 10^{−4}M Lsg. der Sydnone in EtOH wurden mit einer 125-W-Hg-Hochdrucklampe hinter einem Pyrex-Filter (*Variante I*; Bestrahlung mit λ > 300 nm) bzw. hinter einem Pyrex-Filter und einer NiSO₄/CoSO₄-Filterlsg. (*Variante II*; Bestrahlung mit λ = 300–350 nm) bestrahlt. Die Reaktion wurde UV-spektroskopisch verfolgt; die Resultate sind in der *Tabelle* zusammengefasst. Angegeben ist die maximale Bestrahlungszeit (*t*_{max}), nach welcher die Extinktion des neugebildeten Maximums nicht mehr zunahm.

Tabelle. *Bestrahlungen von ca. 10^{−4}M Lösungen der Sydnone*

Bestrahtetes Sydnon	<i>c</i> × 10 ⁴ [M]	<i>t</i> _{max} ^{a)} [s]	Isosbestische Punkte [nm]	Bestrahlungsvariante ^{a)}
1	1,55	600	374, 311 und 260	<i>II</i>
12a	1,42	120	279,5, 259,5 und 246	<i>II</i>
12b	1,27	75	281, 259 und 246,5	<i>I</i>
12c	1,03	45	278, 257, 250 und 245,5	<i>I</i>
12d	1,16	(28) ^{b)}	346, 304,5, 276 und 222	<i>I</i>
12e	1,31	— ^{c)}		<i>I</i>

^{a)} S. 2.2.1.

^{b)} Die Lsg. wurde nicht länger bestrahlt.

^{c)} Es wurde keine Bildung neuer Maxima beobachtet.

2.2.2. *Präp. Bestrahlungen. Allgemeine Vorschrift*. Lsg. von 0,25–1,2 mmol der Sydnone in Benzol (*c* = 0,2–0,8 × 10^{−3}M) wurden jeweils mit einer Hg-Hochdrucklampe (Pyrex-Filter) bis zum vollständigen Verschwinden des Edukts (1–1,5 h) bestrahlt. Das Lsgm. wurde abgedampft (RV.), der Rückstand in der Regel mittels präp. DC an SiO₂ gereinigt und aus EtOH umkristallisiert.

¹⁴⁾ Wir danken Herrn PD Dr. W. Heinzelmann für die Zurverfügungstellung der Apparatur und seine Hilfe bei der Durchführung der Messungen.

2.2.2.1. *2-Phenyl-3a,4-dihydro-3H-pyrazolo[2,3-a]indol (2)*. Bestrahlung von 68 mg **1** in Benzol ($c = 0,63 \times 10^{-2} \text{ M}$, 1,5 h, $T = 10^\circ$); präp. DC (Pentan/ Et_2O 4:1): 17,1 mg (30%) **2**, Schmp. $95,0^\circ\text{--}95,5^\circ$; daneben wurden 2,2 mg (3%) **13** isoliert. Bestrahlung von 177,9 mg **1** in Toluol ($c = 0,80 \times 10^{-2} \text{ M}$, 1,3 h, $T = -15^\circ$); präp. DC (Pentan/ Et_2O 4:1): 21,3 mg (17%¹⁵⁾) **2**, Schmp. $95,0^\circ\text{--}95,5^\circ$; daneben wurden 30,2 mg **1** zurückisoliert.

2: UV: 340 (sh, 3210), 300 (9400), 242,5 (sh, 11 000), 227 (14 500); Min. 264 (4930); UV (ca. 1% ethanolische HCl): 251 (ca. 16 000), vgl. [22]). IR: 1610, 1590 (Aromat und C=N); 1480 (Aromat). $^1\text{H-NMR}$: 7,85–7,55 (*m*, 2 arom. H); 7,55–6,9 (*m*, 7 arom. H); 4,95–4,5 (*m*, H–C(3a)); 3,65–2,8 (*m*, 2 H–C(3) und 2 H–C(4)). Entkopplung: 4,70 $\rightarrow$ Veränderung bei 3,65–2,8. Eine Spektrensimulation¹⁶⁾ ergab die beste Übereinstimmung mit dem exper. gemessenen Spektrum mit folgenden Werten für das *ABCDX*-System¹⁷⁾: $\delta_A = 3,04$, $\delta_B = 3,10$, $\delta_C = 3,28$, $\delta_D = 3,39$, $\delta_X = 4,67$ ppm; $J_{AC} = -16$, $J_{AX} = 8,25$, $J_{BD} = -17$, $J_{BX} = 5,5$, $J_{CX} = 9$ und $J_{DX} = 11$ Hz. MS: 234 (100, M^+), 233 (32), 131 (17), 130 (69), 117 (17), 104 (14), 103 (20), 91 (14), 90 (12), 89 (13), 77 (32). Anal. ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2$ (234,30): C 82,02, H 6,02, N 11,96; gef.: C 81,79, H 6,09, N 12,26.

2.2.2.2. *2-Phenyl-3a,4-dihydro-3H-pyrazolo[3,2-c][1,4]benzoxazin (14a)*. Bestrahlung von 302 mg **12a** ($c = 0,32 \times 10^{-2} \text{ M}$, 1 h); präp. DC (Benzol/ AcOEt 9:1): 142,6 mg (56%) **14a**, Schmp. $155^\circ\text{--}156^\circ$ [4]. Anal. ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$ (250,29): C 76,78, H 5,64, N 11,19; gef.: C 76,56, H 5,70, N 11,15.

2.2.2.3. *3a-Methyl-2-phenyl-3a,4-dihydro-3H-pyrazolo[3,2-c][1,4]benzoxazin (14b)*. Bestrahlung von 357,6 mg **12b** ($c = 0,39 \times 10^{-2} \text{ M}$, 1 h): 213,4 mg (70%) **14b**, Schmp. $119^\circ\text{--}121^\circ$. UV: 327 (13 000), 244 (sh, 9760), 228 (15 200); Min. 270,5 (3310). IR: 1602, 1597, 1587, 1580, 1552 (Aromat und C=N); 1488 (Aromat). $^1\text{H-NMR}$: 7,8–7,5 (*m*, 3 arom. H); 7,5–7,25 (*m*, 3 arom. H); 7,1–6,8 (*m*, 3 arom. H); 3,92, 3,43 (*AB*-System, $J_{AB} = 10$, 2 H–C(4)); 3,04 (s, 2 H–C(3)); 1,44 (s, $\text{CH}_3\text{--C}(3a)$). $^{13}\text{C-NMR}$: 148,4 (s, C(2)); 144,1 (s, C(5a)); 132,2, 130,5 (2s, C(9a), C(1')); 128,8–117,0 (7d, arom. C); 68,6 (*dd*, C(4)); 61,3 (s, C(3a)); 43,4 (t, C(3)); 22,2 (*q*, $\text{CH}_3\text{--C}(3a)$). MS: 264 (100, M^+), 249 (79), 146 (6), 132 (10), 104 (6), 103 (9), 91 (11), 78 (10), 77 (17). Anal. ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$ (264,31): C 77,25, H 6,10, N 10,60; gef.: C 77,39, H 6,34, N 10,48.

2.2.2.4. *2-Phenyl-3,3a,4,5-tetrahydropyrazolo[3,2-d][1,5]benzoxazepin (14c)*. Bestrahlung von 244 mg **12c** ($c = 0,26 \times 10^{-2} \text{ M}$, 1 h): 158 mg (76%) **14c**, Schmp. $162,5^\circ\text{--}163,5^\circ$. UV: 332 (17 800), 292 (sh, 7240), 259 (sh, 5700), 252,5 (sh, 7460), 229 (14 300); Min. 270 (4000). IR: 1599 (Aromat und C=N); 1491 (Aromat). $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 360 MHz): 7,8–7,45 (*m*, 3 arom. H); 7,45–7,15 (*m*, 3 arom. H); 7,15–6,7 (*m*, 3 arom. H); 4,46 (*dt*, $J_{\text{gem}} = 12,5$, $J(5,4) = 4$, $\text{H}_a\text{--C}(5)$); 3,73 (*dtd*, $J(3a,3) = 13,5$, 10, $J(3a,4) = 10$, 3, H–C(3a)); 3,63 (*ddd*, $J_{\text{gem}} = 12,5$, $J(5,4) = 10$, 3, $\text{H}_b\text{--C}(5)$); 3,46 (*dd*, $J_{\text{gem}} = 16,5$, $J(3,3a) = 10$, $\text{H}_a\text{--C}(3)$); 2,92 (*dd*, $J_{\text{gem}} = 16,5$, $J(3,3a) = 13,5$, $\text{H}_b\text{--C}(3)$); 2,45–1,95 (*m*, 2 H–C(4)). Entkopplungen (CD_2Cl_2 , 100 MHz): 3,64 $\rightarrow$ *t* bei 4,49, $J(5,4) = 4$; 2,25 $\rightarrow$ Änderung des *m* bei 3,95–3,2, *d* bei 4,44, $J_{\text{gem}} \approx 12$. $^{13}\text{C-NMR}$: 150,1, 149,3 (2s, C(2), C(6a)); 140,7, 132,5 (2s, C(10a), C(1')); 128,3–119,2 (7d, arom. C); 70,4 (*dd*, C(5)); 65,1 (*d*, C(3a)); 40,3 (*dd*, C(3)); 36,2 (*t*, C(4)). MS: 264 (100, M^+), 236* (46, $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}^+$), 207* (45, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_2^+$), 133 (14), 117 (10), 105 (20), 104 (30), 103 (13), 92 (14), 79 (13), 78 (41), 77 (45). Mol-gew.: gef. 240. Anal. ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$ (264,31): C 77,25, H 6,10, N 10,60; gef.: C 77,41, H 6,21, N 10,48.

2.2.2.5. *2-Phenyl-3a,4,5,6-tetrahydro-3H-pyrazolo[3,2-e][1,6]benzoxazocin (14d) und 4,5-Diphenyl-2-[2'-(4"-pentyloxy)phenyl]-2H-1,2,3-triazol (15a)*. Bestrahlung von 299,1 mg **12d** ($c = 0,31 \times 10^{-2} \text{ M}$, 1 h), Abdampfen des Lsgm. und mehrmalige präp. DC (Pentan/ Et_2O 2:1 und 5:1) ergab zwei Produkte: Die Zone mit dem grösseren R_f -Wert, welche im UV violett fluoreszierte, enthielt 57,8 mg (ca. 30%) rohes **15a** als braungelbes Öl¹⁸⁾. UV: 265 (ca. 18 000). IR (Film): 1640 (C=C); 1602, 1503 (Aromat); 916 ($\text{CH}_2=\text{CH}$). $^1\text{H-NMR}$: 7,8–6,8 (*m*, 14 arom. H); 6,0–5,3 (*m*, H–C(4'')); 5,2–4,6 (*m*, 2 H–C(5'')); 4,03 (*t*, $J = 6$, 2 H–C(1'')); 2,4–1,8 (*m*, 2 H–C(2'') und 2 H–C(3'')). MS: 381 (59, M^+ , $\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}^+$), 340 (31), 313* (72, $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}^+$), 104 (41), 103 (14), 102 (41), 101 (31), 90 (13), 79 (100), 78 (81), 51 (36), 41 (93). Aus der Zone mit dem kleineren R_f -Wert, welche im UV hellblau fluoreszierte (vgl. [41] [20]), wurden 41,9 mg eines gelben Öls erhalten (Kugelrohrdestillation bei $140^\circ\text{--}150^\circ/10^{-3}$ Torr). Nochmalige präp. DC an Alox (Benzol) und weitere Reinigung mittels HPLC (Säule: Waters Bondapak C_{18} /Porasil 37–75 μ ; MeOH/ H_2O 80:20; Waters 6000A, Detektor: Beckman-Model-25-Spectrophotometer) ergab

¹⁵⁾ Bezogen auf umgesetztes **1**.

¹⁶⁾ Wir danken Herrn Dr. T. Kaiser für die Simulation des Spektrums nach einem Programm von Herrn Dr. H. Itzel, Physikalisch-chemisches Institut der Universität Zürich.

¹⁷⁾ J_{AB} , J_{BC} , J_{AD} und J_{CD} wurden = 0 gesetzt.

¹⁸⁾ Das rohe **15a** konnte weder durch Destillation noch durch Kristallisation gereinigt werden. Die spektralen Daten beziehen sich auf das Rohprodukt.

¹⁹⁾ Die für das UV-Spektrum verwendete Probe enthielt ca. 10% einer Verunreinigung, bei der es sich wahrscheinlich um 2-Phenyl-5,6-dihydro-4H-pyrazolo[3,2-e][1,6]benzoxazocin handelte.

18,4 mg (7%) **14d** als gelbliches Öl. UV¹⁹: 368 (13 600), 305 (5360), 292 (sh, 4990), 281 (sh, 4990), 260 (sh, 10 500), 254 (11 000), 241 (sh, 10 600); Min. 320 (4170), 287 (4760). IR (CHCl₃): 1598, 1551 (Aromat und C=N); 1503, 1493 (Aromat). ¹H-NMR (360 MHz): 7,81 (*d*, *J* = 7,5, 2 arom. H); 7,73 (*d*, *J* = 7,5, 1 arom. H); 7,45 (*t*, *J* = 7,5, 2 arom. H); 7,38 (*t*, *J* = 7,5, 1 arom. H); 7,15 (*t*, *J* = 7,5, 1 arom. H); 7,04 (*d*, *J* = 7,5, 1 arom. H); 6,83 (*t*, *J* = 7,5, 1 arom. H); 5,4–5,2 (*m*, H–C(3a)); 4,37 (*t* mit Fs., *J*_{gem} = 11, *J*(6,5) = 11 und *ca.* 2, H_a–C(6)); 4,08 (*dt*, *J*_{gem} = 11, *J*(6,5) = 4, H_b–C(6)); 3,46 (*dd*, *J*_{gem} = 17, *J*(3,3a) = 11, H_a–C(3)); 2,83 (*dd*, *J*_{gem} = 17, *J*(3,3a) = 5, H_b–C(3)); 2,1–1,7 (*m*, 2 H–C(4), 2 H–C(5)). Entkopplungen (360 MHz): 5,3→*d* bei 3,42, *J*_{gem} = 17, *d* bei 2,82, *J*_{gem} = 17; 1,87→Veränderung des *m* bei 5,45–5,05 und des *m* bei 4,5–3,9. ¹³C-NMR: 146,7 (*s*, C(2)); 142,3, 140,9, 133,2 (3*s*, C(7a), C(11a), C(1')); 128,4–116,3 (7*d*, arom. C); 75,2 (*t*, C(6)); 60,3 (*d*, C(3a)); 41,6 (*t*, C(3)); 35,4, 23,8 (2*t*, C(4), C(5)). MS: 278* (100, *M*⁺, C₁₈H₁₈N₂O⁺), 276 (13), 249 (14), 248 (10), 247 (12). Anal. ber. für C₁₈H₁₈N₂O (278,34): C 77,67, H 6,52, N 10,07; gef.: C 77,92, H 6,29, N 9,73.

2.2.2.6. 4,5-Diphenyl-2-[3'-(4"-pentenyloxy)phenyl]-2H-1,2,3-triazol (**15b**). Bestrahlung von 91,2 mg **12e** (*c* = 0,71 × 10⁻² M, 1 h), mehrmalige präp. DC an SiO₂ (Benzol/AcOEt 9:1 und Pentan/Et₂O 2:1 und 4:1) ergab neben 17 mg **12e** (Mischschmp., IR) 17,55 mg **15b** als gelbes Öl (Ausbeute *ca.* 40%, bezogen auf umgesetztes **12e**). IR (CHCl₃)²⁰: 1647 (C=C); 1614, 1598, 1498 (Aromat); 921 (CH₂=CH). ¹H-NMR: 7,95–6,4 (*m*, 14 arom. H); 6,25–5,5 (*m*, H–C(4'')); 5,3–4,6 (*m*, 2 H–C(5'')); 4,08 (*t*, *J* = 6, 2 H–C(1'')); 2,4–1,6 (*m*, 2 H–C(3''), 2 H–C(2'')). MS: 381* (13, *M*⁺, C₂₅H₂₃N₃O⁺), 313* (24, C₂₀H₁₅N₃O⁺), 238 (16), 171 (21), 170 (100) und weitere Pike.

2.3. Aromatisierung der Pyrazoline **14a** und **14c**. 2.3.1. 2-Phenyl-3H-pyrazolo[3,2-*c*][1,4]benzoxazin (**16a**). Das Pyrazolin **14a** wurde wie in [4] beschrieben durch Bestrahlung einer mit Luft gesättigten Benzol-Lsg. zu **16a** dehydriert. Die Identifizierung erfolgte durch direkten Vergleich mit authentischem Material.

2.3.2. 2-Phenyl-4,5-dihydropyrazolo[3,2-*d*][1,5]-benzoxazepin (**16b**). 108,8 mg (0,41 mmol) **14c** wurden wie in [4] beschrieben 3,5 h in 270 ml Benzol (*c* = 0,15 × 10⁻² M) bestrahlt. Nach dem Abdampfen des Lsgm., präp. DC an SiO₂ (Pentan/Et₂O 3:1) und Umkristallisation aus Petrolether (30°–60°)/Et₂O wurden 43,6 mg (40%) **16b** vom Schmp. 77,5°–78,5° erhalten. UV: 290,5 (sh, 18 000), 283,5 (sh, 19 500), 275 (sh, 21 600), 271 (22 000). IR: 1607, 1593, 1561, 1504 (Aromat). ¹H-NMR: 8,15–7,8 (*m*, 3 arom. H); 7,6–7,0 (*m*, 6 arom. H); 6,52 (*s*, H–C(3)); 4,46 (*t*, *J* = 6, 2 H–C(5)); 3,08 (*t*, *J* = 6, 2 H–C(4)). MS: 262 (100, *M*⁺), 234 (11), 233 (16), 158 (10), 130 (13), 103 (10), 78 (11), 77 (32), 76 (11). Mol-gew.: gef. 242. Anal. ber. für C₁₇H₁₄N₂O (262,30): C 77,84, H 5,38, N 10,68; gef.: C 77,58, H 5,11, N 10,86.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. Meier, H. Heimgartner, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* **1977**, *60*, 1078.
- [2] J. H. Bieri, H. Meier, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1978**, *61*, 1091.
- [3] W. D. Ollis, Ch. A. Ramsden, *Adv. Heterocycl. Chem.* **1976**, *19*, 1.
- [4] H. Meier, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, 1283.
- [5] M. Märky, H. Meier, A. Wunderli, H. Heimgartner, H. Schmid, H.-J. Hansen, *Helv. Chim. Acta* **1978**, *61*, 1477.
- [6] V. Bhat, V. M. Dixit, B. G. Ugarkar, A. M. Trozzolo, M. V. George, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 2957; s. auch A. M. Trozzolo, T. M. Leslie, A. S. Sarpotdar, R. D. Small, G. J. Ferraudi, *Pure Appl. Chem.* **1979**, *51*, 261.
- [7] K.-H. Pfoertner, J. Foricher, *Helv. Chim. Acta* **1980**, *63*, 653.
- [8] H. Gotthardt, F. Reiter, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 1737.
- [9] R. Stösser, M. Lieberenz, Ch. Csongár, G. Tomaschewski, *Z. Chem.* **1983**, *23*, 184.
- [10] P. Leihkauf, V. Lohse, Ch. Csongár, G. Tomaschewski, J. Wilda, *Z. Chem.* **1985**, *25*, 267.
- [11] U. Koch-Pomeranz, H. Schmid, H.-J. Hansen, *Helv. Chim. Acta* **1977**, *60*, 768; U. Koch-Pomeranz, Dissertation Universität Zürich, 1976.
- [12] W. Baker, W. D. Ollis, V. D. Poole, *J. Chem. Soc.* **1949**, 307.
- [13] B. D. Tiffany, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 529.
- [14] J. F. Metz, W. C. Servoss, F. E. Welsh, *J. Phys. Chem.* **1962**, *66*, 2446.
- [15] F. H. C. Stewart, *Chem. Rev.* **1964**, *64*, 129.
- [16] R. Huisgen, H. Gotthardt, R. Grashey, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 536.
- [17] J. H. Bowie, R. A. Eade, J. C. Earl, *Aust. J. Chem.* **1968**, *21*, 1665.
- [18] Y. Huseya, A. Chinone, M. Ohta, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, *44*, 1667; *ibid.* **1972**, *45*, 3202.

²⁰) Die spektralen Angaben beziehen sich auf das Rohprodukt.

- [19] L. Garanti, A. Sala, G. Zecchi, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 2403.
- [20] S. R. Sandler, K. C. Tsou, *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 1062; S. R. Sandler, S. Loshack, E. Broderick, K. C. Tsou, *J. Phys. Chem.* **1962**, *66*, 404.
- [21] A. D. Woolhouse, *Aust. J. Chem.* **1977**, *30*, 1145.
- [22] J.-L. Aubagnac, J. Elguero, R. Jaquier, R. Robert, *C.R. Hebd. Séances Acad. Sci., Ser. C* **1970**, *270*, 1829.
- [23] L. Schrader, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 2977.
- [24] K. Potts, in '1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry', Ed. A. Padwa, J. Wiley & Sons, New York, 1984, Vol. 2, S. 1.
- [25] R. Huisgen, H. Gotthardt, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 1059.
- [26] W. Oppolzer, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 10.
- [27] A. Padwa, H. L. Gingrich, R. Lim, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 3419; *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 2447.
- [28] A. Padwa, in '1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry', Ed. A. Padwa, J. Wiley & Sons, New York, 1984, Vol. 2, S. 277.
- [29] H. Meier, Dissertation Universität Zürich, 1978.
- [30] B. Fouchet, M. Joucla, J. Hamelin, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 1333.
- [31] T. Shimizu, Y. Hayashi, Y. Kitora, K. Teramura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, *55*, 2450.
- [32] R. Grigg, M. Jordan, J. F. Malone, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 3877.
- [33] O. Tsuge, K. Ueno, *Heterocycles* **1983**, *20*, 2133.
- [34] R. Smith, T. Livinghouse, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 1554.
- [35] H. Gotthardt, O. M. Huss, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 347.
- [36] M. Sorm, S. Nespurek, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1975**, *40*, 1534.
- [37] S. Inoue, N. Asai, G. Yasuda, T. Hori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1977**, *50*, 3268.
- [38] R. Fusco, L. Garanti, G. Zecchi, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 1906.
- [39] A. L. J. Beckwith, W. B. Gara, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1975**, 539.
- [40] H. J. Hediger, 'Infrarotspektroskopie', Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt a. M. 1971, S. 92.
- [41] R. Huisgen, M. Seidel, G. Walblich, H. Knapfer, *Tetrahedron* **1962**, *17*, 3.