

Cycloadditionen von 6*H*-1,3,4-Oxadiazin-6-onen (4,5-Diaza- α -Pyronen). 14 [1]

Nicht katalysierte und durch Trifluoressigsäure katalysierte Reaktionen von 6*H*-1,3,4-Oxadiazin-6-onen mit Norbornen

Manfred Christl, Gabriele Bodenschatz, Erich Feineis, Joachim Hegmann, Gerhard Hüttner, Stefan Mertelmeyer, Klaus Schätzlein und Hartmut Schwarz

Würzburg, Institut für Organische Chemie der Universität

Eingegangen am 01. März bzw. 18. April 1995

Herrn Prof. Dr. Rolf Huisgen zum 75. Geburtstag gewidmet

Cycloadditions of 6*H*-1,3,4-Oxadiazin-6-ones (4,5-Diaza- α -pyrones). 14. Reactions of 6*H*-1,3,4-Oxadiazin-6-ones with Norbornene: Non-catalysed and Catalysed by Trifluoroacetic Acid

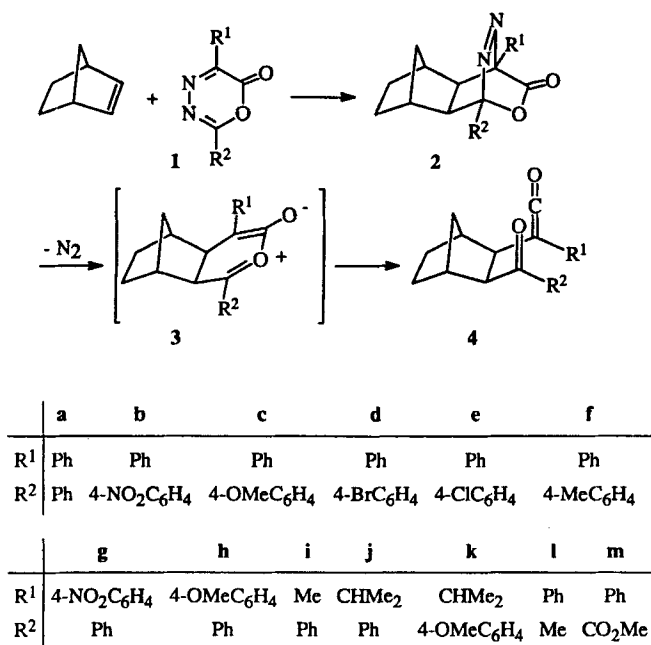
Abstract. In 11 out of 13 non-catalysed reactions of oxadiazinones **1** with norbornene, γ -oxoketenes **4** were observed and could be isolated in three cases (**4b,d,m**). Except for **4m**, all γ -oxoketenes isomerised to enollactones of type **5** on thermolysis. However, **4b** furnished the cyclobutene derivative **10** as the major product. No γ -oxoketenes were detected in the reactions of **1k** and **1l**, which gave rise to the formation of **5k** and the enollactone **19**, respectively. The latter was converted into **5l** on treatment with trifluoroacetic acid (TFA). Four oxadiazinones **1** were allowed to react with norbornene in the presence of TFA. Three of them (**1a,b,l**) afforded mixtures of enollactones of type **5** and their diastereomers **12**. Heating of **4** in the presence of norbornene led to the formation of the symmetrical δ -lactones **6**. This process was

observed to be efficient only where the conversion **4** $\rightarrow$ **5** is slow (**4b**) or inoperative (**4m**). In five cases, the treatment of the components with boron trifluoride etherate proved to be a useful preparative alternative (**6a,d,g,h,m**). On treatment of **4a** with methanol, the pseudoester **7a** was formed, whereas **4b** gave mixtures of **7b** and the esters **8b** and **15**. Hydrogen chloride converted **4b** into the pseudochloride **14**, which furnished pseudoester **7b** on methanolysis. Reaction of **4b,m** with formic acid gave rise to pseudoanhydrides of type **13**. From **4b** and TFA a mixture of the enollactones **5b** and **12b** was obtained. Boron trifluoride etherate transformed **4i** to enollactone **12i**; analogously, **12m** resulted on treatment of **4m** with trifluoromethanesulfonic acid.

Mit wenigen Ausnahmen [1] reagieren 6*H*-1,3,4-Oxadiazin-6-one (Oxadiazinone **1**) als 2,3-Diaza-1,3-diene im Sinne von Diels-Alder-Reaktionen mit inversem Elektronenbedarf mit Olefinen [2–13]. Die Cycloaddukte, z. B. **2**, sind außerordentlich labil und spalten in Lösung schon bei 20°C rasch molekularen Stickstoff ab, weshalb bisher nur wenige Vertreter beobachtet und auch isoliert werden konnten [10, 14]. In den meisten Fällen entstehen γ -Oxoketene wie **4** als Folgeprodukte, wie häufig IR-spektroskopisch nachgewiesen wurde. Beim Einsatz von Phenyloxadiazinon-carbonsäureester **1m** sind γ -Oxoketene unter milden Bedingungen Endprodukte der Reaktion; drei Vertreter wurden bisher isoliert [10]. γ -Oxoketene aus anderen Oxadiazinonen unterliegen leicht Folgereaktionen, wobei Cyclisierung zu Enollactonen wie **5** am häufigsten beobachtet wurde [3, 4, 6, 11]. Aus mechanisti-

schen Gründen dürften die γ -Oxoketene nicht direkt aus den Diels-Alder-Addukten hervorgehen, sondern aus den durch Stickstoff-Eliminierung zunächst gebildeten Dihydropyryliumolaten, z. B. **3**. Hinweise auf diese Zwischenstufen bieten β -Lactone, die neben den isomeren γ -Oxoketenen in kleiner Menge anfallen, wenn **1m** als Oxadiazinon dient [7, 10].

Wegen seiner hohen Reaktivität wurde Norbornen häufig mit Oxadiazinonen umgesetzt. Wir beschreiben hier nicht nur neue Beispiele, sondern vervollständigen auch die Kenntnis zu früheren, eventuell nur kurz erwähnten Fällen [3–6], entwerfen anhand neuer Befunde ein Modell für die Säure-katalysierten Prozesse und geben einige Folgereaktionen der Produkte an, unter denen die Bildung der C_s-symmetrischen δ -Lactone **6** hervorsteht.

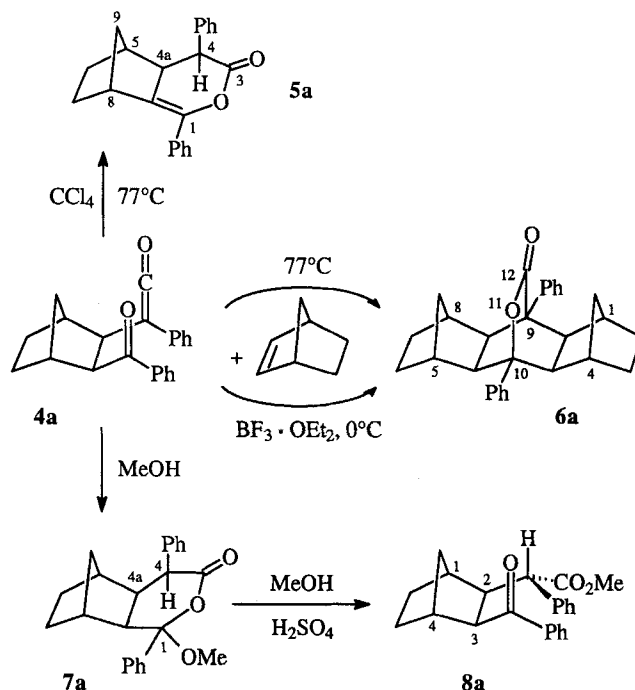


A. Nicht katalysierte Reaktionen und Folgereaktionen der γ -Oxoketene 4

Die Reaktion von Diphenyloxadiazinon (**1a**) mit Norbornen [4] haben wir in 30fachem Maßstab wiederholt. Dabei stieg die Ausbeute am Enollacton **5a** von 35 auf 48%, und das C_s-symmetrische, hexacyclische δ -Lacton **6a** wurde als weiteres Produkt gefunden. Durch seine IR-Absorptionen nachgewiesen, sammelt sich das γ -Oxoketen **4a** intermediär in hoher Konzentration an und unterliegt daher nicht nur der hochstereoselektiven Isomerisierung zu **5a**, sondern steht auch für intermolekulare Reaktionen zur Verfügung, etwa für die Anlagerung des im Überschuß eingesetzten Norbornens zu **6a**. Dieser Prozeß hat bei ausschließlich thermischer Aktivierung nur eine geringe Effizienz (6% Ausbeute), wird aber durch Bortrifluorid-Ether stark beschleunigt, so daß **6a** bei 0°C mit 34% Ausbeute erhalten wurde.

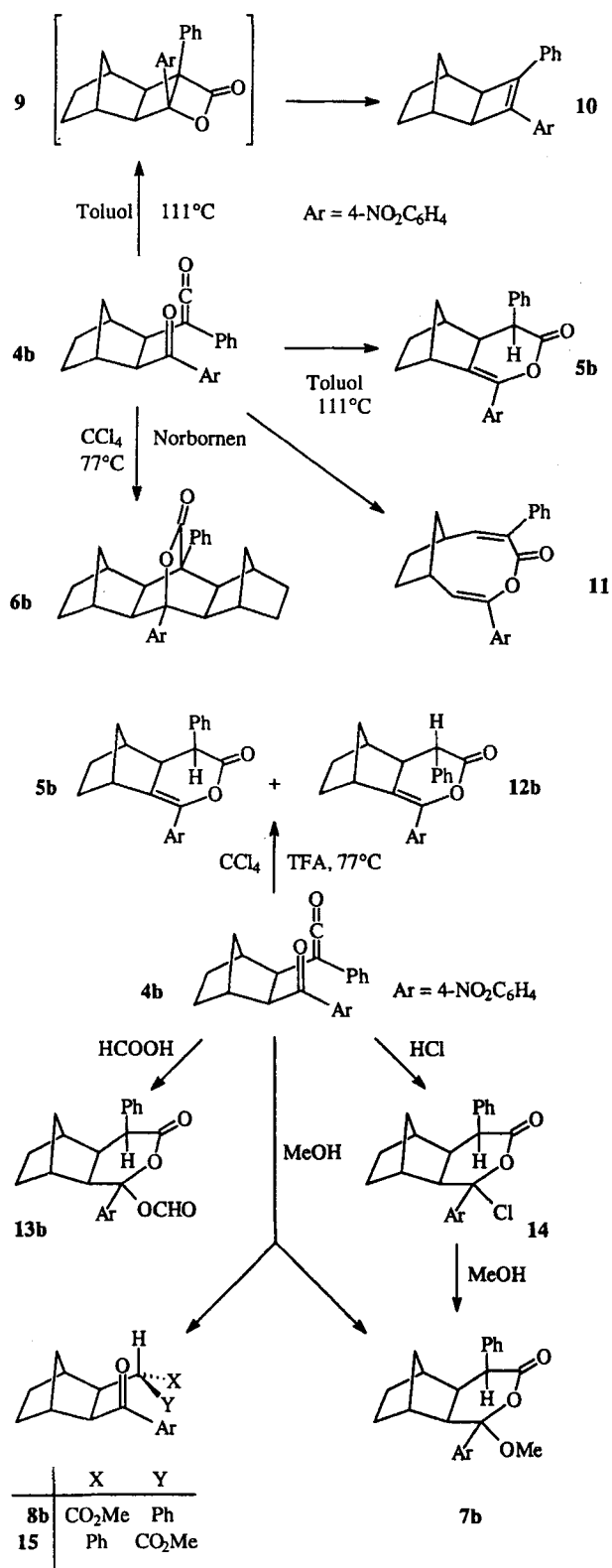
Auch die schon früher beschriebene Reaktion von **4a** mit Methanol [4] zum Pseudoester **7a** konnte nun auf ein präparativ nützliches Niveau gebracht werden (70% Ausbeute). Während seine Konfiguration bezüglich C-1 offen ist, leiten wir jene bezüglich C-4 aus dem ¹H-NMR-Spektrum ab (siehe Abschnitt C). Durch Säurekatalysierte Methanolyse ging **7a** in den Methylester **8a** über, der zwei bekannte Diastereomere hat [4].

Wir hatten früher beobachtet, daß das aus 2-(4-Nitrophenyl)-5-phenyloxadiazinon (**1b**) gebildete γ -Oxoketen **4b** beim zweiwöchigen Erhitzen in siedendem Tetrachlormethan mit geringer Effizienz in das Enollacton **5b** übergeht [6]. Es bestand der Verdacht, daß es sich dabei um einen durch Säurespuren ausgelösten Prozeß handelt. Jetzt konnte **4b** mit 83% Ausbeute isoliert werden. Um eine Säure-Katalyse auszu-



schließen, die bei Halogen-haltigen Lösungsmitteln immer im Bereich des Möglichen liegt, thermolysierten wir **4b** in [D₆]-Benzol und Toluol. Dabei fielen **5b** und das Cyclobuten-Derivat **10** im Verhältnis 1:3 an und daneben eine kleine Menge des methanoüberbrückten zehngliedrigen Lactons **11**. Diese Reaktionen haben zum Teil in denen von **4m** schon Vorbilder [7, 8]. Anders als dort schließt sich aber hier an die intramolekulare [2+2]-Cycloaddition zum β -Lacton dessen Decarboxylierung an. Das β -Lacton **9** oder sein Diastereomer konnte daher nicht beobachtet werden. Decarboxylierungen von β -Lactonen sind wohl bekannt [15]. Gemäß der Deutung der Bildung des analogen Produkts aus **4m** [8], dürfte **11** durch Retro-Claisen-Umlagerung aus **4b** hervorgehen. In Gegenwart eines großen Norbornen-Überschusses führte das Erhitzen von **4b** in 49% Ausbeute zum δ -Lacton **6b**.

Das Enollacton **5b** und sein Diastereomer **12b** entstanden bei der Behandlung von **4b** mit Trifluoressigsäure (TFA) in siedendem Tetrachlormethan im Verhältnis 1.4:1.0 in 71% Ausbeute. TFA wurde zur Vorbeugung gegen Wasserspuren wie bei den meisten der entsprechenden unten beschriebenen Versuche zusammen mit einer etwa äquivalenten Menge ihres Anhydrids (TFAA) eingesetzt. Die Ausführung dieser Umsetzung bei 25°C lieferte ein 6:1-Gemisch aus **5b** und **12b**. Daneben waren aufgrund zusätzlicher intensiver Banden im ¹H-NMR-Spektrum weitere Produkte angefallen, vermutlich δ -Trifluoracetoxy- δ -lactone (vgl. **23** und sein Diastereomer), die sich bei erhöhter Temperatur in **5b** und **12b** umwandeln dürften. Die verwandten δ -Lactone **13b** (39%) und **14** (82%) gingen aus **4b** mit Ameisensäure bzw. Chlorwasserstoff hervor. Zu **14**

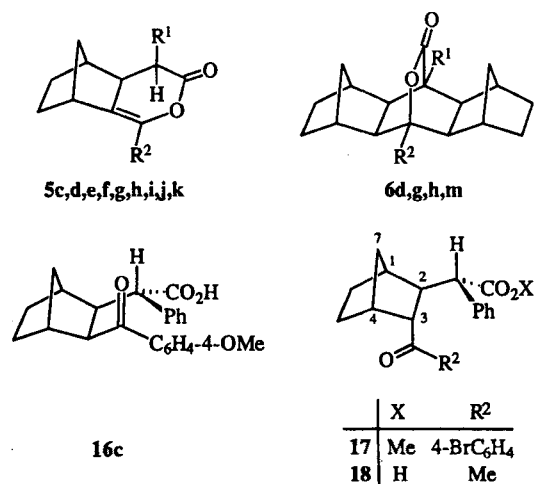


analoge Pseudochloride entstehen aus **4m** und den γ -Oxoketenen, die aus **1m** und Cyclopenten, Cyclopentadienen sowie Inden erhältlich sind [12].

Während die Säure-katalysierte Methanolyse des von **4m** abgeleiteten Pseudochlorids den entsprechenden

Adipinsäureester liefert [12], wurde **14** durch Methanol in den Pseudoester **7b** (83%) übergeführt. Erstaunlicherweise wandelte sich **7b** auch in siedendem Methanol in Gegenwart von Schwefelsäure nicht in den Ester **8b** um. Jedoch bildete sich ein 14:4:1-Gemisch aus **7b** und den diastereomeren Estern **8b** und **15**, als wir **4b** bei 25°C in Methanol lösten. Die Behandlung von **4b** in siedendem Tetrachlormethan mit Methanol führte zu einem 1.0:1.5:1.9-Gemisch aus **7b**, **8b** und **15**. Wie bei **7a** ist die C-1-Konfiguration von **7b**, **13b** und **14** nicht geklärt.

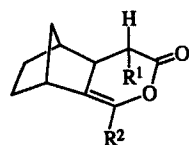
Bei der Reaktion von 2-(4-Anisyl)-5-phenyloxadiazinon (**1c**) war das γ -Oxoketen **4c** nur anhand einer schwachen IR-Bande nachweisbar. Endprodukt war mit 88% Ausbeute und hoher Selektivität das Enollacton **5c**. Die Methoxygruppe im Anisylrest bewirkt also, daß die Cyclisierung von **4c** zu **5c** nur wenig langsamer abläuft als die Cycloaddition von **1c** an Norbornen. Das Geschwindigkeitsverhältnis dieser beiden Prozesse ist im Falle zweier Phenylgruppen (**1a** $\rightarrow$ **4a** $\rightarrow$ **5a**) erheblich größer und bei R¹ = Phenyl und R² = 4-Nitrophenyl sogar so groß, daß die Cyclisierung von **4b** zu **5b** erst bei einer um 40°C höheren Temperatur abläuft. Die nicht katalysierte Bildung von Enollactonen **5** aus **4** wird also durch einen Elektronen-Donor-Charakter von R² gefördert und durch einen Elektronen-Akzeptor-Charakter verzögert. In Gegenwart von TFA wurde **5c** schon bei 20°C zur Carbonsäure **16c** hydrolysiert (83%). Angesichts der Bedingungen und des sterisch anderen Verlaufs der Methanolyse von **5a** und **12a** [4] sowie **5d** (siehe unten) erscheint dieser Befund erstaunlich.



2-(4-Bromphenyl)-5-phenyloxadiazinon (**1d**) lieferte mit 64% Ausbeute das isolierbare γ -Oxoketen **4d**, das beim weiteren Erhitzen hochstereoselektiv zu **5d** cyclisierte (39%). Analog zu **5a** [4] ergab **5d** bei der Säure-katalysierten Methanolyse den Ester **17**. Die Behandlung von **4d** mit Bortrifluorid-Ether in Gegenwart von Norbornen führte zum symmetrischen δ -Lacton **6d** (70%). 2-(4-Chlorphenyl)-5-phenyl- (**1e**), 2-(4-Tolyl)-5-

phenyl-(**1f**), 2-Phenyl-5-(4-nitrophenyl)-(**1g**), 2-Phenyl-5-(4-anisyl)-(**1h**), 2-Phenyl-5-methyl- (**1i**), 2-Phenyl-5-isopropyl- (**1j**) und 2-(4-Anisyl)-5-isopropoxydiazinon (**1k**) erbrachten in Ausbeuten von 22-74% jeweils hochstereoselektiv die Enollactone **5e-k** (Tab. 3). Padwa und Eisenbarth [3] hatten **5i** schon beschrieben, allerdings ohne Angabe der Konfiguration. Bei all diesen Reaktionen, mit Ausnahme der von **1k**, wurden die γ -Oxoketene **4** anhand ihrer charakteristischen IR-Bande bei ca. 2100 cm^{-1} intermediär beobachtet.

In einigen Fällen wurde im Stadium der größten 4-Konzentration Bortrifluorid-Ether zugesetzt. Mit dem vorhandenen, überschüssigen Norbornen traten dabei **4g** und **4h** zu den symmetrischen δ -Lactonen **6g** (30%) bzw. **6h** (37%) zusammen. Bei **4i** lief dieser Prozeß aber trotz der Gegenwart von Norbornen nicht ab, sondern es kam zur Isomerisierung zum Enollacton **12i** (47%).

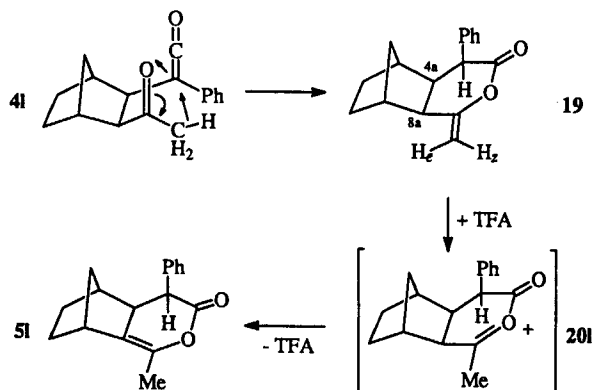


	R ¹	R ²
12i	Me	Ph
12m	Ph	CO ₂ Me

Die Reaktion von 2-Methyl-5-phenyloxadiazinon (**1 i**) mit Norbornen ergab nicht direkt ein Produkt des Typs **5**, sondern das *exo*-Methylenenollacton **19** (52%). Abweichend von den Versuchen mit den meisten anderen Oxadiazinonen war hier intermediär eine IR-Bande bei ca. 2100 cm^{-1} nicht nachweisbar. Trotzdem vermuten wir das γ -Oxoketen **4 i** als Zwischenstufe; offenbar wandelt es sich schneller in **19** um, als es entsteht. Diese Umlagerung ist der Bildung der Enollactone **5** analog, nur wird beim Ringschluß nicht das H-Atom des Norbornan-Gerüsts auf die Ketenfunktion übertragen, sondern ein H-Atom der Methylgruppe.

Wir hatten früher zwei mechanistische Alternativen für die Umwandlung von **4** in **5** vorgeschlagen, ohne eine der beiden bevorzugen zu können, nämlich eine intramolekulare En-Reaktion (einstufig) und den Weg über das Dihydropyryliumolat **3** und anschließende suprafaciale [1,5]-H-Wanderung (zweistufig) [5, 6]. Für die Entstehung von **19** aus **4 i** scheidet der Weg über **3 i** aus, weil das phenyltragende C-Atom in **3 i** wegen der zu großen Distanz ein H-Atom der Methylgruppe nicht übernehmen könnte und darüber hinaus der stereoselektive Verlauf nicht erklärbar wäre. Dagegen führt die intramolekulare En-Reaktion ausgehend von der in der Formel dargestellten Konformation von **4 i** zwanglos zu **19**, während die Alternativkonformation, in der die beiden Substituenten am Norbornan-Gerüst um 180° gedreht sind, das Diastereomer von **19** bezüglich der C-4-Konfiguration liefern müßte. Die letztere Konformation ist im Hinblick auf die intramolekulare En-Reaktion wohl wegen der sterischen Wechselwirkung von Methyl- und Phenylgruppe mit dem Norbornan-Gerüst gegenüber der ersteren so stark benachteiligt,

daß praktisch ein sterisch einheitlicher Verlauf resultiert.



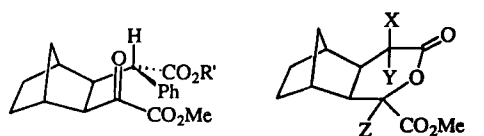
Aus der Behandlung von **19** mit TFA ging das Enollacton **5 i** (97%) hervor. Vermutlich wird dabei die *exo*-Methylengruppe von **19** protoniert, und das entstehende Carbenium-Oxonium-Ion **20 i** stabilisiert sich durch Abgabe des 8a-Protons. Ein Versuch zur Reinigung von **5 i** durch Filtration durch Kieselgel führte zur Hydrolyse zur Carbonsäure **18**.

Über die Reaktion von 5-Phenyloxadiazinon-2-carbonsäure-methylester (**1m**) mit Norbornen haben wir detailliert berichtet [10]. Sie führt über das isolierbare Primäraddukt **2m** zum γ -Oxoketen **4m** und einer kleinen Menge des zu **9** analogen β -Lactons, das aller Wahrscheinlichkeit nach durch elektrocyclischen Ringschluß der postulierten Zwischenstufe **3m** entsteht. Die Thermolyse von **4m** in siedendem Tetrachlormethan ergibt nach 18 Tagen das gleiche β -Lacton und das zu **11** analoge zehngliedrige Lacton etwa im Verhältnis 1:1 [7, 8]. Die Photolyse von **4m** erbringt ein Diastereomer des schon genannten β -Lactons [7].

Erhitzen von **4m** in Gegenwart von überschüssigem Norbornen in siedendem Tetrachlormethan lieferte nach sieben Tagen das symmetrische δ -Lacton **6m** mit 50% Ausbeute. Alternativ erhielten wir **6m** mit 63% Ausbeute schon bei 20°C innerhalb von zehn Minuten, als das Reaktionsgemisch mit Bortrifluorid-Ether behandelt wurde.

Anders als **4a** und **4b** erbringt **4m** mit Methanol keinen Pseudoester des Typs **7**, sondern die erwarteten Ester (**8m** und sein Diastereomer bezüglich der Konfiguration der Phenylessigsäureester-Einheit) sowie das Produkt einer Dieckmann-Kondensation [13]. Dagegen wandelte jetzt Ameisensäure **4m** in ein δ -Lacton **13m** um, was das gleiche Verhalten anzeigt wie das von **4b**. Aus **4m** und Essigsäure gingen die diastereomeren δ -Lactone **21** und **22** als 1:1-Gemisch hervor. TFA reagierte analog, lieferte aber hauptsächlich **23** und wohl nur eine kleine Menge seines Diastereomers. Ein Kontrollexperiment zeigte, daß sich **23** bei 20°C in Gegenwart von TFA nicht veränderte. Jedoch unterlag **23** schon unter sehr milden Bedingungen der Hydrolyse.

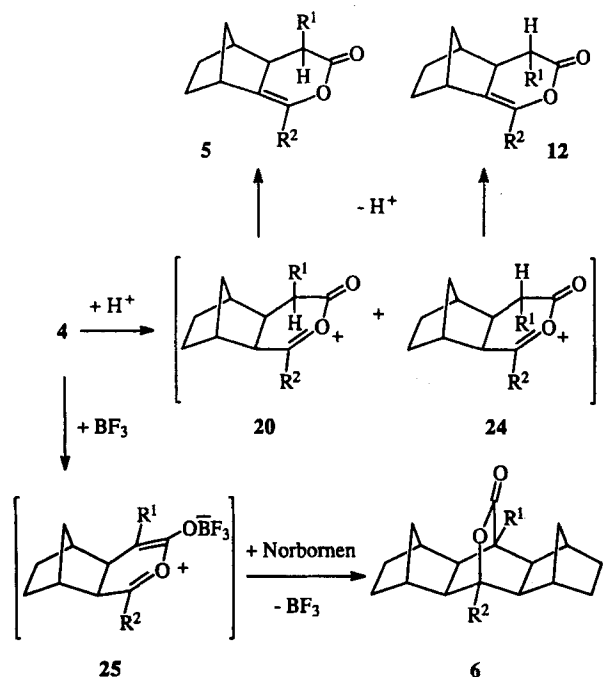
Mit 49% Ausbeute wurde die Carbonsäure **16m** erhalten, die sich durch Diazomethan in den bekannten Biester **8m** überführen ließ.



	R'		X	Y	Z
8m	Me	13m	Ph	H	OCHO
16m	H	21	Ph	H	OCOMe
		22	H	Ph	OCOMe
		23	Ph	H	OCOCF ₃

Trifluormethansulfonsäure wandelte **4m** in das Enollacton **12m** um, das auch durch Behandlung von **4m** mit Trifluormethansulfonsäure-trimethylsilylester resultierte (33% Ausbeute). Im letzteren Fall war möglicherweise auch die, wohl durch Hydrolyse in Spuren gebildete, freie Sulfonsäure das wirksame Reagenz.

Die Bildung von hexacyclischen Lactonen **6** aus den γ -Oxoketenen **4** und Norbornen in Abwesenheit eines Katalysators (vgl. **6a,b,m**) könnte als [2+2+2]-Cycloaddition ablaufen oder als [4+2]-Cycloaddition der Dihydropyryliumolate **3**, die im Sinne eines Gleichgewichts zunächst aus **4** entstehen müßten. Wegen der drastischen Bedingungen (sieben Tage 77°C bei **6b,m**) eignet sich Norbornen für diese Addition besonders gut, weil es ein wenig reaktives Ketenophil ist [16]. Andere Olefine [14] und Cyclooctin [5, 14] bevorzugen die [2+2]-Cycloaddition mit der Ketenfunktion von **4m** und bilden Cyclobutanone bzw. ein Cyclobutenon.



Durch Bortrifluorid-Ether werden die Reaktionen zu **6** stark beschleunigt. Sie vollziehen sich nun schon bei 20°C innerhalb von Minuten. Vermutlich werden die γ -Oxoketene **4** in die BF_3 -Addukte **25** der Dihydropyryliumolate **3** umgewandelt. Für **25** erscheint eine hohe Dien-Aktivität im Sinne der Diels-Alder-Reaktion mit inversem Elektronenbedarf und damit die Anlagerung von Norbornen unter Bildung von **6** (vgl. **6a,d,g,h,m**) plausibel. Unter diesen Bedingungen gehen aus **4m** und anderen Olefinen als Norbornen ebenfalls gesättigte δ -Lactone hervor, wobei die [2+2]-Cycloaddition der Ketenfunktion von **4m** nicht konkurriert [14, 17].

Erstaunlich ist, daß **4i** mit Bortrifluorid-Ether in Gegenwart von Norbornen kein Lacton des Typs **6** ergab, sondern das Enollacton **12i**, das Diastereomer des bei der nicht katalysierten Reaktion von **4i** resultierenden Produkts. Möglicherweise behindert die Methylgruppe aufgrund ihres Donor-Effekts die Aktivität von **25i** als Dien. Als Alternative drängt sich auf, daß BF_3 zusammen mit einer zufällig vorhandenen Protonenquelle eine Brönsted-Säure bildete, die wie TFA wirken und **4i** in **24i** transformieren sollte, woraus dann **12i** hervorginge. Das eventuell über **20i** gebildete **5i** könnte bei der Aufarbeitung übersehen worden sein. Via die diastereomeren Kationen **20** und **24** dürften die Enollactone **5** bzw. **12** generell entstehen, wenn γ -Oxoketene mit genügend starken Protonensäuren behandelt werden. Der Übergang von **4b** in **5b** und **12b** durch TFA belegt dies. Bei **4m** wurde nach Umsetzung mit Trifluormethansulfonsäure nur **12m** gefunden. Entweder ging **5m** bei der Aufarbeitung verloren, oder überwiegt in dem möglicherweise mobilen Gleichgewicht zwischen allen Spezies **12m** erheblich. Im Fall von **5a** und **12a** ist die wesentlich größere thermodynamische Stabilität des letzteren bekannt [4].

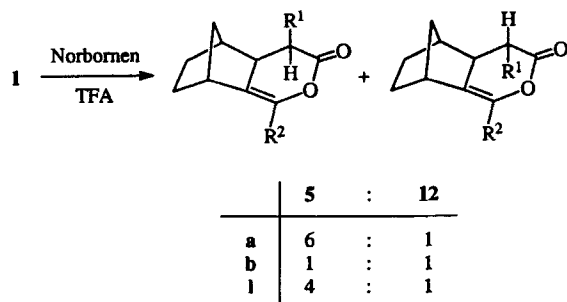
Eine mechanistische Möglichkeit für die Bildung der Pseudoester **7**, der Pseudoanhydride **13**, **21–23** und des Pseudochlorids **14** bieten die Kationen **20** und **24**, die durch Protonierung von γ -Oxoketenen **4** entstehen und durch Aufnahme eines Nucleophils am carbokationischen Zentrum in die Produkte übergehen könnten. Dieser Ablauf und eine Alternative wurden im Zusammenhang mit der Synthese von Pseudochloriden aus von **1m** abgeleiteten γ -Oxoketenen, unter anderem **4m**, ausführlich diskutiert [12]. Ein dritter Weg wurde für die Genese von **7a** aus **4a** in Betracht gezogen, nämlich der Erstangriff von Methanol an der Benzoylgruppe gefolgt von der nucleophilen Addition der Halbacetal-OH-Gruppe an die Ketenfunktion [4, 6]. Eine Klärung der zahlreichen offenen Fragen muß einer systematischen Studie vorbehalten bleiben. Dies gilt auch für die Hydrolyse von **5c** zu **16c**, während jene von **23** zu **16m** und die Säure-katalysierte Methanolyse von **7a** zu **8a** vom Ablauf her trivial sind.

B. Säure-katalysierte Reaktionen der Oxadiazinone

Hünig et al. [18] hatten gezeigt, daß die Addition von Olefinen an cyclische Azine unter Bildung von Azo-Verbindungen – typischen Diels-Alder-Reaktionen mit inversem Elektronenbedarf – durch Säuren stark beschleunigt werden können. TFA erwies sich als effektivstes Reagenz. Die Reaktion von **1a** mit Norbornen in

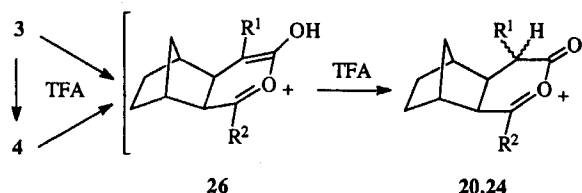
Gegenwart von TFA hatten wir früher [4] mit dem Ergebnis ausgeführt, daß einer im Vergleich zur nicht katalysierten Reaktion erheblichen Beschleunigung keine Erhöhung der Ausbeute an **5a** gegenüberstand. Bei Verwendung von [D]-TFA war in 4-Position deuteriertes **5a** angefallen.

Wir wiederholten jetzt diesen Versuch mit zu **1a** äquivalenten Mengen TFA und TFAA. In siedendem Tetrachlormethan war die Umsetzung nach einer Stunde beendet; mit 89% Ausbeute war ein 6:1-Gemisch der Enollactone **5a** und **12a** das Produkt. Wie ein Kontroll-experiment belegte, epimerisiert **5a** unter den Reaktionsbedingungen nicht zu **12a**. Früher hatten wir reines **12a** durch Basen-katalysierte Isomerisierung von **5a** hergestellt [4].



Beim Einsatz von **1b** wurde ein 1:1-Gemisch der Enollactone **5b** und **12b** mit 68% Ausbeute erhalten. Das Methylphenyloxadiazinon **1l** lieferte **5l** und **12l** im Verhältnis 4:1. Dagegen entstand aus **1m** das gleiche Gemisch aus dem Pseudoanhydrid **23** und wahrscheinlich seinem Diastereomer, wie bei der Reaktion von **4m** mit TFA. Anders als bei der nicht katalysierten Reaktion [10] fiel ein β -Lacton nicht an. Während keiner dieser Reaktionen wurde ein γ -Oxoketen **4** beobachtet. Eingehende Untersuchungen mit anderen Olefinen haben jedoch den zwar indirekten, aber klaren Nachweis erbracht, daß auch in Gegenwart von TFA Zwischenstufen auftreten, die das Keten-Strukturelement noch enthalten müssen [19].

Da TFA die Reaktion von **1** mit Norbornen beschleunigt, dürfte es ein N- oder O-protoniertes **1** sein, das das Olefin aufnimmt. Ob die zu vermutenden Primäraddukte **2** in Gegenwart von TFA schneller Stickstoff eliminieren als in neutraler Lösung, darüber geben die vorliegenden Experimente keine Auskunft. Vermutlich werden aber die postulierten Zwischenstufen **3** rasch protoniert, was aufgrund der Aussagen des HSAB-Prinzips [20] zunächst am exocyclischen Sauerstoffatom erfolgen sollte. Das resultierende Kation **26** dürfte auch aus einem γ -Oxoketen **4** und TFA glatt entstehen. Die Ähnlichkeit bzw. Gleichheit der Produktverhältnisse bei den Umsetzungen von **1b,m** mit Norbornen in Gegenwart von TFA einerseits und von **4b,m** mit TFA andererseits stützt diese Vermutung.



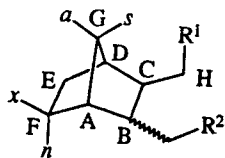
Die im Gegensatz zur Reaktion in Abwesenheit von TFA fehlende Bildung eines β -Lactons aus **1m** erklärt sich aus der geringeren Tendenz der Enol-Einheit von **26m** im Vergleich mit der Enolat-Einheit von **3m** zur nucleophilen Addition an den Carbenium-Oxonium-Ion-Teil. Dagegen dürfte **26** glatt zu den Kationen **20** und **24** tautomerisieren, wofür wieder die Katalyse durch TFA zu vermuten ist. Aus **20** und **24** sollten schließlich die Enollactone **5** und **12** hervorgehen oder Pseudoanhydride wie **23** und sein Diastereomer. Die Umlagerung **26** $\rightarrow$ **20, 24** dürfte sehr schnell sein, weil hexacyclische δ -Lactone **6** nicht auftreten, obwohl **26** in ähnlicher Weise zur Anlagerung von Norbornen geeignet sein sollte wie die BF_3 -Addukte **25** von **3**.

C. NMR-Spektroskopische Charakterisierung der Produkte

Konstitution und Konfiguration der oben beschriebenen Produkte stützen sich weitgehend auf NMR-Spektren (Tab. 1, 2). Wie erwartet [21], finden die Anlagerungen der Oxadiazinone ausschließlich von der *exo*-Seite von Norbornen her statt. Dies manifestiert sich in den Kopplungskonstanten der 2- und 3-H-Atome der γ -Oxoketene **4** und der entsprechenden Atome der unmittelbar von **4** abgeleiteten Verbindungen (B- und C-H in Tab. 1). Die vicinalen Kopplungen zwischen diesen H-Atomen in **4, 6, 7, 8, 13–16, 19** und **21–23** messen 8.2–9.2 Hz; handelte es sich um *exo,exo*-Wechselwirkungen, wären die Werte um ca. 3 Hz größer. Eine Ausnahme ist **10**, dessen Wert von 3.7 Hz aber damit in Einklang steht, daß besagte CH-Gruppen zu einer Cyclobuten-Einheit gehören. Wie der Interplanarwinkel von ca. 90° erwarten läßt, ist die Kopplung besagter Protonen mit den Norbornan-Brückenkopf-Protonen nicht aufgelöst. In allen Fällen beobachtet man aber die long-range-Kopplung zum *anti*-Proton der Ein-Kohlenstoff-Brücke (1.1–2.1 Hz), was auf eine W-Anordnung der Bindungen zwischen diesen Protonen hinweist. Die Gültigkeit all dieser Regeln demonstrieren **17** und **18**, deren Substituenten am Norbornan-Skelett *trans* angeordnet sind. Die angesprochenen Kopplungen weichen daher von obigem Muster ab: $J_{2,3}$ und $J_{3,4}$ messen 5.0 bzw. ca. 4 Hz, und $J_{3,7\text{anti}}$ ist nicht aufgelöst.

Die Konfiguration des Enollactons **5a** ist durch eine Röntgenstrukturanalyse belegt [4]. Charakteristika in seinem ^1H -NMR-Spektrum sind der Wert der vicinalen Kopplungskonstante $J_{4,4a} = 7.0$ Hz und die Lagen der Signale der beiden H-Atome der Ein-Kohlenstoff-

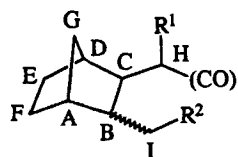
Tabelle 1. ^1H -NMR-Chemische Verschiebungen (δ -Werte, CDCl_3) und Kopplungskonstanten (Absolutwerte, Hz) aller isolierten Verbindungen mit dem Norbornan-Gerüst; $a = \text{anti}$, $n = \text{endo}$, $s = \text{syn}$, $x = \text{exo}$. Kopplungskonstanten, soweit ermittelt: $J_{A,B}$ und $J_{C,D}$ sind nicht aufgelöst (Ausnahmen: **17**, **18**, $J_{A,B} \approx 4$), $J_{A,Fx} = J_{D,Ex} \approx 4$, $J_{A,Ga} = J_{D,Ga} = 1.2\text{--}1.7$, $J_{A,Gs} = J_{D,Gs} = 1.7\text{--}2.3$ (**10**: 1.0), $J_{B,C} = 8.2\text{--}9.2$ (**10**: 3.7, **17**, **18**: 5.0), $J_{B,Ga} \approx J_{C,Ga} = 1.1\text{--}2.1$ (**17**, **18**: $J_{B,Ga}$ ist nicht aufgelöst), $J_{C,H} = 6.1\text{--}7.0$ (**5**), $7.2\text{--}8.8$ (**7**, **13**, **14**, **19**, **21**, **23**), $12.2\text{--}12.5$ (**8**, **15**–**18**, **22**), $13.8\text{--}14.3$ (**12**), $J_{E,E} \approx J_{Ex,Fx} \approx J_{F,F} \approx 12$, $J_{En,Fn} \approx 9$, $J_{Ex,Fn} \approx J_{En,Fx} \approx 4.5$, $J_{En,Gs} = J_{Fn,Gs} = 1.7\text{--}2.3$, $J_{G,G} = 9.7\text{--}10.8$ (**4**, **5**, **8**, **10**, **12**, **15**–**18**, **22**), $11.0\text{--}11.5$ (**6**, **7**, **13**, **14**, **19**, **21**, **23**).



Nr.	A-H	D-H	B-H	C-H	E-H _n	F-H _n	E-H _x	F-H _x	G-H _a	G-H _s	H-H	R ¹			R ²		
												(o)	m	p)	(o)	m	p)
4b	2.36, 2.65		3.10, 3.75		1.41, 1.52		1.61–1.65		1.43	2.10	–	6.68	6.94	6.81	7.71, 7.96		–
4d	2.35, 2.61		3.01, 3.67		1.38, 1.49		1.59–1.63		1.39	2.07	–	6.70	7.00	6.88	7.28, 7.49		–
4m	2.31, 2.54		3.10, 3.92		1.39, 1.49		1.65, 1.73		1.38	1.97	–	7.00	7.26	7.05		3.33	
5a^{a,b}	2.99	2.36	–	2.90	1.46		1.63–1.84		0.85	0.24	4.22	7.07		7.31	7.67	7.50	7.44
5b	2.99	2.39	–	2.93	1.48		1.61–1.90		0.92	0.27	4.23	7.05		7.28	7.77	8.30	–
5c	2.92	2.32	–	2.85	1.47		1.62–1.83		0.82	0.21	4.16	7.08		7.27	7.55	6.97	3.85
5d	2.91	2.33	–	2.85	1.47		1.57–1.88		0.85	0.21	4.18	7.05		7.26	7.48	7.56	–
5e	2.91	2.32	–	2.85	1.47		1.54–1.89		0.85	0.22	4.18	7.05		7.25	7.40	7.53	–
5f	2.94	2.30	–	2.84	1.45		1.58–1.85		0.81	0.20	4.16	7.07		7.24	7.24	7.50	2.39
5g	3.01	2.34	–	2.98	1.52		1.60–1.93		0.91	0.14	4.29	7.27, 8.16		–	7.59	7.35–7.52	
5h	2.97	2.29	–	2.83			1.42–1.83		0.85	0.31	4.12	6.79, 6.99		3.75	7.60	7.33–7.50	
5i	3.17	2.32	–	2.66	1.49		1.63–1.97		1.36	1.67	2.98	1.16 (d, J _H = 7.5)			7.47	7.38	7.33
5j	3.16	2.45	–	2.68	1.44		1.60–1.95		1.38	1.69	2.68			c)	7.45	7.36	7.30
5k	3.13	2.45	–	2.68	1.45		1.61–1.95		1.38	1.69	2.68			c)	7.39	6.91	3.82
5l^b	2.59	2.24	–	2.62	1.25–1.45		1.46–1.71		0.80	0.14	4.07	6.98		7.26	1.99 (d, J _C = 2.1)		
6a	2.19, 1.92		2.25, 2.41		1.06–1.15		1.36, 1.45		0.83	1.83	–	8.15 (br., 1 o),			7.21, 7.81 (2 o),		
												7.26–7.47			7.26–7.47		
6b	2.19, 1.82		2.27, 2.46		1.07–1.16		1.38, 1.46		0.85	1.83	–	7.3, 8.0 (br., 2 o),			7.41, 8.01 (2 o),		
												7.42 (m), 7.30 (p)			8.28, 8.30 (2 m)		
6d	2.18, 1.90		2.20, 2.41		1.03–1.17		1.24–1.58		0.83	1.80	–	7.3, 8.1 (br., 2 o),			7.09, 7.69 (2 o),		
												7.42 (m), 7.32 (p)			7.54, 7.58 (2 m)		
6g	2.07, 1.95		2.28, 2.42		1.04–1.20		1.24–1.63		0.86	1.81	–	7.5, 8.4 (br., 2 o),			7.21, 7.79 (2 o),		
												8.27 (2 m)			7.28–7.51		
6h	2.20, 1.92		2.24, 2.38		1.04–1.17		1.24–1.60		0.83	1.82	–	6.9, 8.0 (br., 2 o),			7.21, 7.81 (2 o),		
												6.97 (2 m) ^d			7.28–7.49		
6m	2.19, 2.14		2.30, 2.32		1.09, 1.23		1.43–1.54		0.93	1.81	–	8.08 (1 o), 7.26–7.43			3.90		
7a^{a,e}	2.18, 1.67		2.38	2.42	0.97, 1.06		1.27, 1.37		0.92	1.65	4.49	7.36–7.49		7.40	7.55	7.36–7.49	
7b^e	2.22, 1.57		2.40	2.47	0.92–1.14		1.18–1.49		0.97	1.65	4.47	7.37–7.48		7.33	7.79	8.33	–
8a^f	2.26, 2.13		3.41	2.91	1.31, 1.50		1.60, 1.68		1.23	2.44	3.99	7.18	6.91	6.81	7.30	7.15	7.30
8b^f	2.30, 2.17		3.38	2.98	1.34, 1.52		1.54–1.83		1.28	2.43	3.88	7.15	6.92	6.82	7.40	7.97	–
8m^f	2.23, 2.09		3.60	2.99	1.32, 1.47		1.54, 1.66		1.24	2.24	3.63			7.16–7.34		3.39	–
10	2.26	2.26	2.83, 2.87		1.24	1.24	1.67	1.67	1.09	1.53	–	7.50	7.35	7.31	7.64	8.15	–
12a^a	3.27	2.03	–	2.75			1.42, 1.68–1.80, 1.87		1.40	1.74	3.41	7.24	7.41	7.34 ^g	7.53	7.41	7.35 ^h
12b	3.29	2.07	–	2.81			1.51, 1.70–1.85, 1.94		1.48	1.78	3.42	7.24	7.41	7.35	7.69	8.26	–
12i	3.18	2.36	–	2.18	1.47, 1.69		1.77–1.93		1.40	1.60	2.26	1.33 (d, J _H = 6.1)			7.46	7.36	7.32
12l	2.91	1.97	–	2.49			1.25–1.75 ^h				3.24	7.19		7.21–7.40	1.95 (d, J _C = 1.8)		
12m	3.87	2.03	–	2.70	1.37, 1.60		1.70, 1.84		1.50	1.79	3.28	7.18	7.38	7.33		3.86	
13b^j	2.28, 1.65		2.574, 2.576		1.02–1.15		1.36, 1.45		1.04	1.63	4.37		7.43	7.35	7.81, 8.35		–
13m^j	2.22, 2.19		2.47	2.45	1.02, 1.26		1.47, 1.54		1.11	1.65	4.20		7.38	7.32		3.92	
14	2.24, 1.75		2.97	2.69	1.07, 1.22		1.35, 1.47		1.02	1.56	4.95		7.30–7.47		7.90, 8.33		–
15^k	2.36, 1.86		3.83	2.67	1.25, 1.45		1.52, 1.61		1.14	2.12	4.08		7.24–7.36		8.09, 8.31		–
16c	2.22, 2.24		3.37	2.83	1.29, 1.46		1.57, 1.67		1.20	2.43	3.98	7.17	6.91	6.82	6.62, 7.33		3.77
16m^l	2.21, 2.25		3.60	2.93	1.29, 1.43		1.57, 1.66		1.23	2.22	3.62			7.15–7.25		3.38	
17^m	2.42	2.18	3.08	3.10	1.17, 1.64		1.24, 1.60		1.42	1.77	3.33	7.25	7.11	7.02	7.37, 7.41		–
18	2.48	2.18	2.29	2.83			1.07–1.67		1.38	1.63	3.17			7.20–7.28		1.63	
19^b	2.42	2.31	2.74	2.30	1.02	1.30	1.49	1.53	1.14	1.78	3.67			7.38	7.30	4.53 (E), 4.75 (Z),	
															(2 d, J = 1.3)		
21ⁿ	2.23, 2.20		2.46	2.46	1.02, 1.26		1.42–1.58		1.10	1.66	4.15			7.38	7.30	3.90	
22^o	2.72, 1.94		2.18	2.29	1.10, 1.25		1.50–1.60		1.22	2.07	3.54	7.21	7.39	7.30		3.88	
23^f	2.30, 2.25		2.58	2.55	1.06, 1.30		1.52, 1.57		1.18	1.68	4.09			7.26–7.50		3.96	

^a) Die früheren Daten [4] sind weniger genau. – ^b) Die Zuordnung ist durch NOE-Experimente gesichert. – ^c) 0.98 (d, J = 6.8, 3 H), 1.11 (d, J = 6.6, 3 H), 2.05 (m, J_H = 5.5, 1 H). – ^d) 3.80 (OCH₃). – ^e) 3.10 (OCH₃); die o-H-Signale der Arylgruppe R² sind breit. – ^f) 3.63 (OCH₃). – ^g) Die Zuordnung dieser Signale ist austauschbar. – ^h) Durch Signale der Hauptkomponente **5l** des **5l/12l**-Gemisches überlagert. – ⁱ) 8.10 (HC=O). – ^j) 8.03 (HC=O). – ^k) 3.22 (OCH₃). – ^l) ≈ 10 (sehr breit; OH). – ^m) 3.66 (OCH₃). – ⁿ) 2.16 (C-CH₃). – ^o) 2.20 (C-CH₃).

Tabelle 2. ^{13}C -NMR-Chemische Verschiebungen (δ -Werte, CDCl_3) der Mehrzahl der isolierten Verbindungen mit dem Norbornangerüst. Wegen nicht gesicherter Zuordnung sind kursiv gedruckte Werte mit ähnlichen, ebenfalls kursiv gedruckten Werten austauschbar.



Nr.	C-A	C-D	C-B	C-C	C-E	C-F	C-G	C-H	C-I	C=O	R^1				R^2			
											(i	o	m	p)	(i	o	m	p)
4b^{a)}	40.9, 42.8		54.3	43.7	28.9, 30.1	36.4	43.0	199.5	202.3	132.1	124.9	128.7	124.7	142.6	128.6	123.2	149.4	
4d	40.7, 43.0		53.7	44.0	29.0, 30.1	36.4	42.8	199.7	202.6	132.4	125.0	128.7	124.5	136.7	129.3, 131.3		127.3	
4m^{a)}	40.4, 42.4		53.3	42.7	28.5, 30.0	36.3	43.2	193.7	201.9	131.7	124.6	129.0	124.9		52.6, 161.4			
5a^{a)}	39.2	37.3	124.0	46.1	30.6	27.2	38.4	48.0	140.8	169.7	134.2	128.5	128.7	127.7	132.8	126.7	128.5	128.6
5b^{b)}	39.4	37.1	127.8	46.6	30.3	26.8	38.7	47.4	138.8	168.7	133.8	128.8	128.8	128.3	138.7	127.1	123.9	147.3
5d	39.1	37.2	124.8	46.2	30.5	27.0	38.4	47.8	139.9	169.3	134.1	128.4	128.7	127.7	131.7	128.2	131.7	122.5
5e	39.1	37.2	124.6	46.1	30.4	27.0	38.3	47.8	139.8	169.1	134.1	128.4	128.6	127.6	131.3	127.9	128.6	134.2
5f^{c)}	39.1	37.3	123.1	46.0	30.6	27.2	38.3	48.1	140.9	169.7	134.3	128.5	128.6	127.6	130.1	126.6	129.1	138.5
5g	39.2	37.2	123.5	46.2	30.6	27.1	38.7	47.9	141.9	168.1	141.1	129.5	123.9	147.5	132.3	126.7	128.7	129.0
5h^{d)}	39.2	37.4	124.1	46.2	30.6	27.2	38.5	47.2	140.8	169.7	126.3	129.6	114.2	159.1	133.0	126.8	128.5	128.5
5i	39.2	37.1	123.3	44.3	31.0	26.6	39.9	37.1	140.1	172.2		11.9			132.7	126.8	128.2	128.3
5j^{a)}	39.1	37.8	124.3	45.4	31.3	27.2	39.6	49.0	140.5	170.1	20.8, 23.9 (2 q), 25.1 (d)				132.9	126.7	128.2	128.2
5k^{d)}	39.1	37.9	122.5	45.2	31.3	27.3	39.5	49.1	140.3	170.4	20.8, 24.0 (2 q), 25.1 (d)				125.5	128.1	113.6	159.5
5l^{a)}	37.7	37.8	121.1	44.3	30.6	27.3	37.6	47.8	138.1	169.8	134.2	128.4	128.5	127.4		15.9		
6b	38.1, 38.6		53.3, 54.8		30.4, 30.4		33.9	50.3	85.8	174.1	137.9	e)	128 ^{f)}	127.0	147.3	124.9	123.7	148.1
																127.6	123.9	
6d	38.0, 38.5		53.1, 54.6		30.3, 30.3		33.9	50.2	85.8	174.9	138.0	e)	128 ^{f)}	126.8	139.7	125.6	131.5	121.1
																128.4	131.7	
6g	37.9, 38.5		53.1, 54.6		30.2, 30.3		33.9	50.5	86.4	174.2	146.0	127 ^{f)}	122 ^{f)}	146.5	139.9	123.7	128.4	127.2
												133 ^{f)}	123 ^{f)}			126.2	128.6	
6h^{g)}	38.0, 38.5		53.1, 54.8		30.4, 30.4		33.8	49.7	86.1	175.5	130.3	e)	113 ^{f)}	158.1	140.6	123.8	128.3	126.9
																126.4	128.4	
6m^{h)}	38.2, 38.8		50.4, 53.9		30.2, 30.3		34.1	50.4	85.5	173.6	137.7	126	128	126.9		52.6, 170.3		
												132						
7b^{a,i)}	38.3, 39.7		52.1	47.7	29.0, 30.0		33.3	46.8	106.2	171.5	135.9	130.4	128.2	127.3	145.7	127.5	123.9	148.1
8bⁱ⁾	40.6, 43.9		51.8, 51.9		29.4, 30.2		34.9	50.2	201.9	174.4	136.7	128.1	128.2	127.4	143.0	129.8	122.9	149.2
10	34.9, 34.9		47.0, 47.9		28.4, 28.4		30.8	137.1, 144.8	–	–	134.6	126.6	128.6	128.5	141.6	126.7	123.9	146.6
12b^{b)}	36.8, 42.0		132.1	48.4	29.6	25.9	39.3	49.3	139.8	170.0	135.8	128.8	128.9	127.9	139.0	127.4	123.7	147.3
12i	36.9, 41.3		127.1	47.7	29.9	26.2	39.1	37.3	141.2	173.0		13.5			132.8	126.8	128.2	128.3
12i^{a)}	37.6, 40.1		125.2	46.4	30.0	26.3	38.4	50.1	138.7	171.0	136.6	128.9	128.5	127.4		15.8		
12m	36.5, 41.6		131.8	47.5	29.3	24.9	38.9	47.7	145.5	169.4	135.0	128.7	128.7	127.8		52.4, 161.4		
13b^{k)}	38.6, 39.3		51.1	47.0	28.8, 30.0		33.4	47.4	105.4	169.3	134.8	130.2	128.4	127.7	145.2	126.7	124.4	148.5
13m^{l)}	38.2, 39.1		46.6	46.4	29.0, 29.8		33.5	47.5	99.4	168.8	134.9	130.1	128.3	127.5		53.3, 165.8		
14^{a)}	38.7, 41.6		55.1	47.2	28.4, 30.3		33.6	45.9	102.0	169.4	134.7	130.2	128.4	127.6	147.9	126.3	123.9	148.0
15^{a,m)}	38.4, 43.8		52.4	51.4	29.8, 29.9		34.2	51.9	201.8	174.6	139.3	128.3	128.8	127.4	143.1	129.2	123.6	149.9
17^{a,n)}	42.3	41.7	54.3	46.2	29.0	23.5	38.5	56.8	199.4	173.8	136.5	128.9	128.4	127.5	136.2	129.2	131.5	127.3
18	41.1, 41.5		59.0	45.0	28.9	23.5	38.1	56.5	208.2	179.1	136.1	129.2	128.5	127.7		29.6		
19^{a)}	45.2	37.5	47.7	48.2	29.7	29.7	34.3	48.7	157.6	170.9	135.6	129.9	128.3	127.3		96.8		
21^{o)}	38.2, 39.2		46.8	46.5	28.8, 29.7		33.5	47.8	99.3	169.1	135.2	130.2	128.3	127.5		53.1, 166.5		
22^{o)}	38.6, 39.4		48.3	48.2	29.1, 29.9		34.3	48.5	97.9	169.5	136.1	129.4	128.6	127.8		53.4, 166.8		
23^{p)}	38.1, 39.3		46.4	46.4	28.9, 29.7		33.6	47.2	102.1	168.0	134.3	130.1	128.4	127.7		53.8, 164.5		

a) Die Zuordnung stützt sich auf ein ^1H , ^{13}C -COSY-Spektrum. – b) Von **5b** und **12b** wurde nur ein 1.4:1.0-Gemisch untersucht; aufgrund zu geringer Intensitätsunterschiede sind die kursiv gedruckten Werte von **5b** mit den entsprechenden Werten von **12b** austauschbar. – c) 21.3 (CH_3). – d) 55.3 (OCH_3). – e) Dieses Signal wurde wegen zu großer Verbreiterung nicht beobachtet. – f) Breit. – g) 55.2 (OCH_3). – h) Die Banden bei 128 (doppelte Intensität), 126 und 132 sind breit; eine Messung bei -50°C lieferte für *o*-, *m*-, *p*-C fünf fast intensitätsgleiche Signale bei 125.8, 126.9, 127.3, 128.2 und 131.9. – i) 50.4 (OCH_3). – j) 52.0 (OCH_3). – k) 158.4 (HC=O). – l) 157.1 (HC=O). – m) 51.7 (OCH_3). – n) 52.0 (OCH_3). – o) 20.8, 21.0, 167.3, 167.4 (OCOCH_3); es wurde nur ein 1:1-Gemisch aus **21** und **22** untersucht, weshalb eine spezifische Zuordnung der Signale zu einem Isomer nicht möglich war. – p) Die Signale der CF_3CO -Gruppe wurden wegen zu geringer Intensität nicht beobachtet.

Brücke (C-9) bei sehr hohem Feld ($\delta = 0.24$ und 0.84 für H_{syn} bzw. H_{anti}). Ersterer Parameter ist diagnostisch für alle Enollactone **5** und mißt bei denen mit einem aromatischen Substituenten an C-4 6.8–7.0 Hz, während er bei denen mit einer Alkylgruppe an C-4 mit 6.1–6.5 Hz etwas kleiner ist. Die chemischen Verschiebungen der beiden 9-H sind wesentlich stärker von der Natur des 4-Substituenten abhängig. Im Falle eines Aromaten erfahren sie den abschirmenden Ringstromeffekt, der bei H_{syn} ($\delta = 0.14$ – 0.31) wegen der größeren Nähe stärker zu Buche schlägt als bei H_{anti} ($\delta = 0.80$ – 0.92). Durch Vergleich mit den 4-Alkylderivaten **5i–k** (H_{syn} , $\delta = 1.67$, 1.69 ; H_{anti} , $\delta = 1.36$, 1.38) läßt sich der Ringstromeffekt zu $\Delta\delta \approx -1.5$ bzw. -0.5 ppm abschätzen. Die Zuordnung der beiden 9-H-Signale gelingt eindeutig aufgrund ihrer Multiplizität, da 9_{syn}-H über fünf Kopplungspartner (5- , 6_{endo}- , 7_{endo}- , 8- , 9_{anti}-H), 9-H_{anti} aber nur über vier (4a- , 5- , 8- , 9_{syn}-H) verfügt.

Die Diastereomere **12** von **5** sind sicher als solche durch ihren Wert der vicinalen Kopplungskonstante $J_{4,4a} = 13.8$ – 14.4 gekennzeichnet. Im Vergleich zu den Verbindungen **5** mit einem Aromaten an C-4 entfällt in *allen* Enollactonen **12** ein Ringstromeffekt auf die beiden 9-H, die somit einheitlich bei $\delta = 1.40$ – 1.50 (9_{anti}-H) und 1.60 – 1.79 (9_{syn}-H) absorbieren.

Wie das Intensitätsverhältnis der Signale der Norbornanprotonen und der aus dem jeweiligen Oxadiazinon stammenden Protonen zeigt, gehen bei Bildung der gesättigten δ -Lactone **6** Norbornen und Oxadiazinon die Reaktion im Verhältnis 2:1 ein. Eine Besonderheit von **6** sind breite Aromatensignale sowohl in den ^1H - als auch in den ^{13}C -NMR-Spektren. In allen Fällen fehlt die zweizählige Symmetrie der aromatischen Gruppen. Ursache ist, daß wegen der Norbornan-Einheiten und der Lacton-Brücke für diese Gruppen der Raum beengt ist, daher eine relativ hohe Barriere für ihre Rotation um die CC-Einfachbindung [22] besteht und in der günstigsten Konformation die Ebenen der Aromaten nicht senkrecht zur Symmetrieebene der Ringgerüste angeordnet sind.

In den Lactonen der Typen **7**, **13**, **14** und **21–23** sind jeweils C-1 und C-4 stereogene Zentren. Bei einem Pseudochlorid, das aus Inden, dem Oxadiazinon **1m** und Chlorwasserstoff erhältlich ist, wurde die Konfiguration durch eine Röntgenstrukturanalyse ermittelt [12]. Durch die Ähnlichkeit von dessen ^1H -NMR-Kopplungskonstanten der Pyran-Einheit mit denen des aus dem γ -Oxoketen **4m** herstellbaren Pseudochlorids schlossen wir auf eine Konfiguration des letzteren, die bezüglich C-4 durch Formel **14** wiedergegeben wird [12]. Dementsprechend sind aufgrund der Kopplungskonstanten $J_{4,4a} = 7.5$ – 8.8 Hz für die Verbindungen **7**, **13**, **14**, **21** und **23** die Konfigurationen mit *exo*-ständigen 4-Substituenten angezeigt, während in **22** mit $J_{4,4a} = 12.5$ Hz die 4-Phenylgruppe die *endo*-Position einnehmen sollte. Die Konfiguration von C-1 in all diesen Verbindungen kann anhand der vorliegenden NMR-Spektren

nicht ermittelt werden. Die strukturelle Verwandtschaft des Lactons **19** mit **7a**, **13m**, **21** und **23** legt aufgrund von $J_{4,4a} = 7.2$ Hz die angegebene Konfiguration nahe. Daß **19** durch TFA in das konfiguratativ abgesicherte **5l** (siehe oben) umgewandelt wird, wobei das stereogene Zentrum C-4 nicht betroffen sein sollte, stützt diese Zuordnung.

D. Schlußfolgerung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit hat den Zweck, Reaktionsmöglichkeiten von Oxadiazinonen und γ -Oxoketenen aufzuzeigen. Da wir mit Normen weitaus mehr Umsetzungen ausgeführt haben als mit irgend einem anderen Olefin, kommt den Ergebnissen modellhafter Charakter zu. Die Reaktionen einer Reihe anderer Olefine ergeben einerseits ähnliche Resultate und andererseits neue Aspekte, deren Publikation in Vorbereitung ist. So führt der Einsatz von Norbornadien zu dessen Wirkung als Acetylenäquivalent mit der Konsequenz eines neuen Syntheseverfahrens für 3,6-disubstituierte α -Pyrone. Höher substituierte α -Pyrone lassen sich durch Dehydrierung der Enollactone **5** und **12** und der analogen, mit anderen Olefinen erhältlichen Verbindungen gewinnen. Schließlich liefern Cyclopenten und Cyclopentadien Produkte mit Cyclopenta[c]pyran-Struktur, die viele Iridiode aufweisen. In diese Richtung gehen gegenwärtig unsere intensiven Bemühungen.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie finanziell und von der Degussa AG durch Chemikalienspenden gefördert. E. F. dankt der Stiftung Stipendien-Fonds für ein Doktorandenstipendium.

Beschreibung der Versuche

Geräte und generelle Verfahrensweisen [1]. Die Zusammensetzung der isolierten neuen Verbindungen mit Ausnahme von **5l**, **11**, **12l**, **18**, **23** wurde durch Elementaranalysen gesichert.

Darstellung der Oxadiazinone 1

1a [23], **1b** [1, 4, 24], **1c** [4], **1d** [1], **1e** [24], **1f** [1]; **1g**, Darstellung wie früher [4], aber die Ausbeuten lagen jetzt bei 60–80% (früher 54%), die Wellenzahl der IR-Bande im Bereich der Carbonylgruppen-Signale ist nicht 1754 [4], sondern 1772 cm^{-1} ; **1h**, Darstellung wie früher [4], aber mit höherer Ausbeute (94% gegenüber 41%); **1i** [3], **1k** [1], **1l** [3], **1m** [10].

5-(2-Propyl)-2-phenyl-6H-1,3,4-oxadiazin-6-on (**1j**)

Zu einer auf 65°C erwärmten Lösung von 17.7 g (129 mmol) Benzhydrazid in 200 ml Wasser tropfte man unter Rühren innerhalb von 1 h 15.0 g (129 mmol) 3-Methyl-2-oxobuttersäure,

wobei sich ein farblos Niederschlag bildete. Man rührte weitere 2 h, isolierte den Niederschlag durch Filtration und Waschen mit Wasser und löste ihn aus Chloroform um: 21.1 g (70%) 2-Benzoylhydrazono-3-methylbuttersäure, Fp. 176–178°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3300–2300 cm^{-1} (mehrere breite Banden, scharfe Maxima bei 2960, 2925, 2870), 1690, 1635, 1575, 1518, 1480, 1415, 1380, 1260, 1185, 1150, 1120, 1040, 920, 807, 780, 690. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.24 (d, J = 6.8 Hz; 2 Me), 3.16 (sept; CHMe_2), 7.46 (m; *m*-H), 7.56 (tt; *p*-H), 7.93 (m; *o*-H), 8.49 (br. s; NH); ein zweites 2-Propylsignal bei δ = 1.39 mit 8% Intensität derjenigen der Hauptkomponente könnte vom Diastereomer bezüglich der CN-Doppelbindung herrühren. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 20.4 (q; 2 Me), 32.4 (d; CHMe_2), 127.8 (d; *o*-C), 128.9 (d; *m*-C), 131.8 (s; *i*-C), 132.9 (d; *p*-C), 148.6 (s; C=N), 164.5, 165.5 (2 $\times$ s; COOH, CON). – $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2$ (234.3).

20.0 g (85.4 mmol) 2-Benzoylhydrazono-3-methylbuttersäure, gelöst in 300 ml Benzol, wurden bei 20°C innerhalb 1 h unter Rühren tropfenweise mit 18.5 g (89.7 mmol) Dicyclohexylcarbodiimid in 30 ml Benzol versetzt, wobei nach ca. 15 min ein farblos Niederschlag (Dicyclohexylharnstoff) entstand. Man rührte die Suspension bei 20°C über Nacht, filtrierte, engte das Filtrat i. Vak. (zuletzt bei 0.01 Torr) ein und löste den kristallinen Rückstand aus ca. 250 ml Diethylether um: 12.1 g (66%) gelbliches **1j**, Fp. 75–76°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2980 cm^{-1} , 1760, 1600, 1592, 1565, 1520, 1450, 1320, 1135, 1090, 1035, 785, 695. – MS (70 eV), m/z (%): 216 (2) [M^+], 160 (5), 106 (7), 105 (100), 77 (49), 51 (19), 50 (8), 39 (6). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.39 (d; J = 6.9 Hz; 2 Me), 3.38 (sept; CHMe_2), 7.52 (m; *m*-H), 7.60 (tt; *p*-H), 8.20 (m; *o*-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 19.6 (q; 2 Me), 30.8 (d; CHMe_2), 127.7 (s; *i*-C), 128.0, 129.0 (2 $\times$ d; *m*-, *o*-C), 133.4 (d; *p*-C), 148.5 (s; C-6), 157.4 (s; C-2), 162.4 (s; C-5). – $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$ (216.2).

Darstellung von 1,4-disubstituierten (4 α ,4 $\alpha\beta$,5 α ,8 α)-4,4 α ,5,6,7,8-Hexahydro-3-oxo-5,8-methano-3H-2-benzopyranen (**5**) durch Reaktion von Oxadiazinonen **1** mit Norbornen in Abwesenheit von Trifluoressigsäure (TFA)

Allgemeine Arbeitsvorschrift

Das Oxadiazinon **1** wurde in Tetrachlormethan (ca. 10 ml/mol **1**) mit 10 Äquivalenten Norbornen unter Rückfluß erhitzt, bis die im IR-Spektrum der Lösung in den meisten Fällen bei 2100 cm^{-1} bald auftauchende Bande wieder verschwunden war. Auch IR-Banden von **1** wurden zur Überwachung des Reaktionsverlaufs genutzt. Zur Isolierung der Produkte **5** kamen verschiedene Vorgehensweisen zum Einsatz: a) das Produkt **5a** kristallisierte beim Abkühlen der Lösung, wurde abfiltriert und umgelöst; b) das Gemisch wurde i. Vak. bis auf ca. ein Drittel seines ursprünglichen Volumens eingengt, wobei **5f** auskristallisierte; c) das Lösungsmittel wurde i. Vak. vollständig verdampft und der Rückstand umkristallisiert (**5c,g,j**) oder, wenn er ölig war, mit wenig Ether zur Kristallisation gebracht (**5h**) und eventuell umkristallisiert (**5e,i**); d) das Rohprodukt wurde durch Blitzchromatographie an Kieselgel gereinigt (Dichlormethan/Petrolether 15:1, **5d**; Dichlormethan/Essigester 1:1, **5k**). Tab. 3 enthält die Daten, die für die einzelne Reaktion und ihr Produkt spezifisch sind. – $^1\text{H-NMR}$: Tab. 1, 2.

Einige Reaktionen des γ -Oxoketens **4a** und Umsetzung von Diphenyloxadiazinon **1a** in Gegenwart von Trifluoressigsäure

Reaktion des γ -Oxoketens **4a** mit Norbornen in Gegenwart von $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$

Man erhitzte eine Lösung von 1.00 g (4.00 mmol) **1a** und 2.87 g (30.5 mmol) Norbornen in 20 ml Tetrachlormethan 8 h unter Rückfluß, kühlte das Gemisch dann auf 0°C ab und gab unter Rühren tropfenweise 862 mg (6.07 mmol) $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ in 10 ml Dichlormethan zu. Die ursprünglich gelbe Lösung (**4a**) färbte sich dabei intensiv orange. Ein 30 min später aufgenommenes IR-Spektrum zeigte die Abwesenheit von **4a**. Man engte das Gemisch i. Vak. ein und reinigte den rötlichen Rückstand durch Blitzchromatographie bei –20°C (Kieselgel, Petrolether/Dichlormethan 2:1). In der Reihenfolge der Elution fielen 152 mg (12%) **5a** und 558 mg (34%) (1 α ,4 α ,4 $\alpha\beta$,5 α ,8 α ,8 $\alpha\beta$,9 α ,9 $\alpha\beta$,10 α ,10 $\alpha\beta$)-Tetradehydro-12-oxo-9,10-diphenyl-10,9-epoxymethano-1,4:5,8-dimethanoanthracen (**6a**) jeweils als farblose Kristalle an. **6a**: Fp. 372°C (DTA, aus Dichlormethan/Methanol). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1740 cm^{-1} , 1730. – MS (70 eV), m/z (%): 410 (23) [M^+], 316 (28), 289 (23), 288 (100), 247 (10), 183 (11), 105 (56), 91 (12), 77 (17). – $^1\text{H-NMR}$: Tab. 1. – $\text{C}_{29}\text{H}_{30}\text{O}_2$ (410.6).

Reaktion des γ -Oxoketens **4a** mit Methanol

Man erhitzte eine Lösung von 500 mg (2.00 mmol) **1a** und 940 mg (10.0 mmol) Norbornen in 10 ml Tetrachlormethan unter Rückfluß, gab nach 7 h zum heißen Gemisch 5 ml Methanol und engte es nach dem Erkalten i. Vak. auf 2 ml ein, wobei farblose Kristalle ausfielen. Durch Filtration und Umlösen aus wenig Methanol ergaben sich 486 mg (70%) des Pseudoesters **7a**, Fp. 146–147°C (Lit. [4]: 10% eines 1:4-Gemisches aus **5a** und **7a**). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1745 cm^{-1} . – MS (70 eV), m/z (%): 316 (26), 289 (29), 288 (100), 118 (87), 115 (19), 105 (87), 91 (30), 90 (30), 77 (47). – $^1\text{H-NMR}$: Tab. 1. – $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_3$ (348.4).

(1S*,2R*,3S*,4R*, α S*)-(3-Benzoylbicyclo[2.2.1]hept-2-yl)-phenylessigsäure-methylester (**8a**)

40.0 mg (0.12 mmol) **7a** wurden 12 h in 4 ml Methanol mit 5 Tropfen konz. Schwefelsäure unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten goß man die Lösung auf Eis/Wasser, filtrierte den entstandenen Niederschlag ab und erhielt durch Umlösen aus Methanol 13.9 mg (35%) farblores **8a**, Fp. 129–132°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1730 cm^{-1} (Ester-C=O), 1665 (Benzoyl-C=O). – MS (70 eV), m/z (%): 348 (1) [M^+], 316 (23), 288 (37), 198 (10), 181 (12), 105 (100), 91 (13), 77 (46). – $^1\text{H-NMR}$: Tab. 1. – $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_3$ (348.4).

Reaktion von **1a** mit Norbornen in Gegenwart von TFA

Ein Gemisch aus 3.46 g (13.8 mmol) **1a** und 13.0 g (138 mmol) Norbornen in 50 ml Tetrachlormethan wurde mit 1.57 g (13.8 mmol) TFA und 2.90 g (13.8 mmol) Trifluoressigsäureanhydrid (TFAA) versetzt und 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten engte man i. Vak. ein und isolierte nach Behandlung des Rückstands mit 70 ml Essigester 2.80 g (64%) **5a**. Durch Einengen der Mutterlauge auf ca. 10 ml wurden weitere 1.11 g (25%) farblose Kristalle erhalten, deren $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Tab. 1) das Vorliegen von **5a** und (4 α ,4 $\alpha\alpha$,5 β ,8 β)-4,4 α ,5,6,7,8-Hexahydro-3-oxo-1,4-diphenyl-5,8-methano-3H-2-benzopyran (**12a**) im Verhält-

Tabelle 3. Darstellung von 1,4-disubstituierten (4 α ,4 β ,5 α ,8 α)-4,4a,5,6,7,8-Hexahydro-3-oxo-5,8-methano-3*H*-2-benzopyranen (**5**) in Tetrachlormethan bei 77°C (vgl. allgemeine Arbeitsvorschrift): Ansatzgrößen, Reaktionszeiten, Ausbeuten und einige Daten der Produkte.

Substituenten und Verbindungsnummer	Ansatzgröße, Reaktionszeit ^{a)}	Ausb. %	Schmp., °C Solvens ^{b)}	IR(KBr) (C=O) cm ⁻¹	MS (70 eV), <i>m/z</i> (%)	Summenformel (Molmasse)
1,4-Diphenyl (5a)	30.0 mmol 1a 7 h, 24 h	48 ^{c,d)}	235 ^{d,e)} EE/CH ₃ OH	1755	316 (9), 118 (100), 105 (23), 99 (34), 70 (24), 60 (29), 55 (91), 54 (27), 42 (23), 40 (28)	C ₂₂ H ₂₀ O ₂ (316.4)
1-(4-Methoxyphenyl)-4-phenyl (5c)	3.57 mmol 1c ^{f)} , 16 h	88	154 Ligroin	1763	346 (19), 135 (70), 118 (100), 99 (15), 90 (15), 77 (23), 61 (15), 56 (53), 43 (23), 41 (18)	C ₂₃ H ₂₂ O ₃ (346.4)
1-(4-Bromphenyl)-4-phenyl (5d)	4.44 mmol 1d ^{g)} 48 h, 96 h	39	217 ^{e)} CH ₂ Cl ₂ /PE	1745	396 (3), 394 (3), 185 (5), 183 (5), 119 (9), 118 (100), 91 (5), 90 (19), 89 (8), 63 (5), 44 (5), 40 (6)	C ₂₂ H ₁₉ BrO ₂ (395.3)
1-(4-Chlorphenyl)-4-phenyl (5e)	1.00 mmol 1e ^{h)} , 24 h	30	193–197 EE	1755	352 (3), 350 (9), 141 (5), 139 (13), 119 (9), 118 (100), 111 (6), 91 (5), 90 (15), 89 (3)	C ₂₂ H ₁₉ ClO ₂ (350.9)
1-(4-Methylphenyl)-4-phenyl (5f)	1.21 mmol 1f 8 h, 34 h	72 ⁱ⁾	185–186 CCL ₄	1755	330 (14), 245 (5), 119 (26), 118 (100), 115 (4), 91 (17), 90 (13), 65 (8)	C ₂₃ H ₂₂ O ₂ (330.4)
4-(4-Nitrophenyl)-1-phenyl (5g)	1.00 mmol 1g 4.5 h, 27 h	22	175–179 Ether	1757	361 (32), 199 (19), 198 (29), 170 (56), 163 (56), 105 (100), 77 (45)	C ₂₂ H ₁₉ NO ₄ (361.4)
4-(4-Methoxyphenyl)-1-phenyl (5h)	2.00 mmol 1h 10 h, 24 h	57 ^{j)}	184–186 Ether	1739	346 (5), 148 (100), 120 (14), 105 (15), 77 (13)	C ₂₃ H ₂₂ O ₃ (346.4)
4-Methyl-1-phenyl (5i)	4.04 mmol 1i ^{h)} , 41 h	36 ^{k)}	130–133 ^{k)} EE/PE	1755 ^{k)}	254 (35), 199 (10), 198 (11), 197 (17), 170 (15), 149 (10), 105 (100), 77 (50), 65 (11), 51 (15)	C ₁₇ H ₁₈ O ₂ (254.3)
4-Isopropyl-1-phenyl (5j)	4.32 mmol 1j 27 h, 49 h	74	130 ^{e)} 2-Propanol	1743	282 (28), 239 (15), 199 (36), 171 (14), 170 (17), 105 (100), 77 (50), 69 (17), 44 (18), 41 (18)	C ₁₉ H ₂₂ O ₂ (282.4)
4-Isopropyl-1-(4-methoxyphenyl) (5k)	2.24 mmol 1k ^{l)} , 18 h	69	130–132 PE	1752	312 (25), 269 (13), 228 (18), 200 (26), 135 (100), 107 (11), 77 (20), 43 (11), 41 (15)	C ₂₀ H ₂₄ O ₃ (312.4)

^{a)} Die erste Angabe ist die Zeitspanne bis zum Vorliegen der maximalen Konzentration an γ -Oxoketen **4**, die zweite die Gesamtreaktionszeit.

– ^{b)} Das zum Umlösen benutzte Solvens: EE = Essigester, PE = Petrolether. – ^{c)} Durch Aufarbeitung der Mutterlauge wurden 740 mg (6%) **6a** isoliert. – ^{d)} Lit. [4]: 35% Ausbeute; Schmp. 202–203. – ^{e)} Durch Differentialthermoanalyse (DTA) ermittelt. – ^{f)} Die IR-Bande von **4c** bei 2100 cm⁻¹ war nur von geringer Intensität, die über einen größeren Zeitraum konstant blieb. – ^{g)} Anders als gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift wurden hier nur 1.2 Äquivalente Norbornen eingesetzt. – ^{h)} Der Zeitpunkt der maximalen Konzentration des γ -Oxoketens **4** wurde nicht ermittelt. – ⁱ⁾ Das Produkt enthielt laut ¹³C-NMR-Spektrum geringe Mengen des zugehörigen Lactons vom Typ **6**. – ^{j)} Durch Aufarbeitung der Mutterlauge wurden 13 mg (1%) **6h** isoliert. – ^{k)} Lit. [3]: 63% Ausbeute; Fp. 131–132°C; IR, $\tilde{\nu}$ = 1760 cm⁻¹. – ^{l)} Das γ -Oxoketen konnte durch IR-Spektren der Reaktionslösung nicht beobachtet werden.

nis 1:1 anzeigte. Die Behandlung von reinem **5a** mit TFA und TFAA unter den oben genannten Bedingungen führte nicht zur Bildung von **12a**.

Umsetzungen von 5-Phenyl-2-(4-nitrophenyl)oxadiazinon **1b** und Folgereaktionen

(*exo,exo*)-(3-(4-Nitrobenzoyl)bicyclo[2.2.1]hept-2-yl)phenylethenon (**4b**)

3.00 g (10.2 mmol) **1b** und 9.60 g (102 mmol) Norbornen wurden in 70 ml Tetrachlormethan unter Rückfluß erhitzt, bis **1b** vollständig umgesetzt war (5 h, IR-Kontrolle). Aus der gelben Lösung schied sich über Nacht bei –30°C ein Feststoff ab, der abfiltriert, mit Petrolether gewaschen und aus wenig Toluol umkristallisiert wurde: 3.06 g (83%) **4b** als gelbe Nadeln, Fp. 143–144°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2096 cm⁻¹ (C=C=O), 1678 (Ar-C=O). – MS (70 eV), *m/z* (%): 361 (8) [M⁺], 333 (26), 155 (17), 150 (22), 118 (100), 105 (24), 104 (15), 91 (15), 90 (18), 77 (15), 40 (21). – UV (CH₃CN): $\lambda_{\max}$ (lg ϵ) = 216 nm (4.166, sh), 261 (4.281), 380 (2.904, sh). – ¹H-, ¹³C-NMR: Tab. 1, 2. – C₂₂H₁₉NO₄ (361.4).

Thermolyse von **4b**

Eine Lösung von 935 mg (2.59 mmol) **4b** in 40 ml Toluol wurde 30 h unter schwachem Rückfluß erhitzt.

Man reinigte das durch Einengen i. Vak. erhaltene gelbe Öl durch Blitzchromatographie (Kieselgel, Petrolether/Dichlormethan 1:1) und isolierte in der Reihenfolge der Elution 590 mg (72%) (1 α ,2 β ,5 β ,6 α)-3-(4-Nitrophenyl)-4-phenyltricyclo[4.2.1.0^{2,5}]non-3-en (**10**) als gelbe Kristalle, Fp. 115–117°C (aus Methanol), und 21 mg (2%) noch leicht unreinigtes 3-(4-Nitrophenyl)-6-phenyl-4-oxabicyclo[6.2.1]undeca-2,6-dien-5-on (**11**) als farblose Kristalle, Fp. 129–132°C.

10: MS (70 eV), *m/z* (%): 317 (36) [M⁺], 277 (20), 276 (100), 230 (54), 229 (31), 228 (25), 226 (14), 215 (23), 202 (18), 165 (14), 115 (13). – UV (CH₃CN): $\lambda_{\max}$ (lg ϵ) 218 nm (4.193), 255 (4.155), 272 (4.103, sh), 366 (4.237). – ¹H-, ¹³C-NMR: Tab. 1, 2. – C₂₁H₁₉NO₂ (317.4).

11: IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1738 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.89–2.43 (m; 9-,10-,11-H₂), 3.03, 3.22 (2 $\times$ m; 1-,8-H), 6.42, 6.87 (2 $\times$ d, J_{1,2} $\approx$ J_{7,8} $\approx$ 8.3 Hz; 2-,7-H), 7.25–7.40 (m; *m*-,*p*-H von C₆H₅), 7.47 (m; *o*-H von C₆H₅), 7.59, 8.19 (AA'/BB'-Spektrum; 4-NO₂C₆H₄). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 35.1, 35.4, 36.9 (3 $\times$ t; C-9,-10,-11), 38.8, 40.2 (2 $\times$ d; C-1,-8), 123.9, 125.0 (2 $\times$ d; C-2,-3 von 4-NO₂C₆H₄), 126.3 (d; *o*-C von C₆H₅), 126.7 (d; C-2), 128.1 (d; *p*-C von C₆H₅), 128.7 (d; *m*-C von C₆H₅), 132.8 (s; C-6), 135.8 (s; *i*-C von C₆H₅), 141.1 (s; C-1 von 4-NO₂C₆H₄), 143.8 (d; C-7), 147.2, 147.5 (2 $\times$ s; C-4 von 4-NO₂C₆H₄ und C-3), 167.9 (s; C-5). – C₂₂H₁₉NO₄.

In einem orientierenden Experiment wurde eine Lösung von **4b** in C₆D₆/Tetramethylsilan in einem abgeschmolzenen NMR-Röhrchen thermolysiert. Nach 60 h bei 80°C zeigte das ¹H-NMR-Spektrum kaum eine Änderung an. Nach 53 h bei 120°C war aber **4b** vollständig umgesetzt und ein 12:4:1-Gemisch aus **10**, **5b** und **11** entstanden.

(1α,4α,4aβ,5α,8α,8aβ,9α,9aβ,10α,10aβ)-Tetradecahydro-10-(4-nitrophenyl)-12-oxo-9-phenyl-10,9-(epoxy-methano)-1,4:5,8-dimethanoanthracen (6b)

467 mg (1.58 mmol) **1b** und 4.28 g (45.5 mmol) Norbornen wurden in 15 ml Tetrachlormethan unter Rückfluß erhitzt. Dabei bildete sich zunächst **4b** und wurde dann wieder vollständig verbraucht (7 d, IR-Kontrolle). Nach dem Abkühlen engte man das Gemisch i. Vak. ein, löste den gelblichen öligen Rückstand in 10 ml heißem Methanol, isolierte den bei -20°C gebildeten Niederschlag und löste ihn aus Methanol um: 353 mg (49%) **6b** als gelbliches Pulver, Fp. 375°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1740 cm⁻¹, 1730. – MS (70 eV), *m/z* (%): 455 (38) [M⁺], 361 (39), 334 (23), 333 (100), 305 (12), 183 (11), 155 (14), 150 (15), 105 (17), 91 (12), 67 (18). – ¹H-, ¹³C-NMR: Tab. 1, 2. – C₂₉H₂₉NO₄ (455.6).

Reaktion des γ-Oxoketens **4b** mit TFA

Eine Lösung von 150 mg (0.42 mmol) **4b** in 5 ml Tetrachlormethan wurde nacheinander mit 60 µl (0.42 mmol) TFAA und 40 µl (0.52 mmol) TFA versetzt und 5.5 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen engte man das Gemisch i. Vak. ein. Das ¹H-NMR-Spektrum des zurückbleibenden Feststoffs zeigte das Vorliegen von (4α,4aβ,5α,8α)-(**5b**) und (4α,4aα,5β,8β)-4,4a,5,6,7,8-Hexahydro-1-(4-nitrophenyl)-3-oxo-4-phenyl-5,8-methano-3H-2-benzopyran (**12b**) im Verhältnis 1.4:1.0. Umlösen aus Methanol/Chloroform führte zu 107 mg (71%) **5b** und **12b** im Verhältnis von ca. 1:1 als gelbliche Kristalle, Fp. 191–193°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1767 cm⁻¹. – MS (70 eV), *m/z* (%): 361 (4) [M⁺], 150 (6), 119 (9), 118 (100), 104 (6), 91 (6), 90 (17). – ¹H-, ¹³C-NMR: Tab. 1, 2. – C₂₂H₁₉NO₄ (361.4).

Als das gleiche Experiment bei 25°C anstelle von 77°C ausgeführt wurde, fielen **5b** und **12b** im Verhältnis 6:1 und daneben Verbindungen an, die wir aufgrund des ¹H-NMR-Spektrums als formale TFA-Addukte an **5b** und **12b** (vgl. **23** und sein Diastereomer) ansprechen.

(4α,4aβ,5α,8α,8aβ)-Ameisensäure-[octahydro-1-(4-nitrophenyl)-3-oxo-4-phenyl-5,8-methano-2-benzopyran-1-yl]ester (13b)

Wie oben beschrieben, wurden 634 mg (2.15 mmol) **1b** in eine Lösung des γ-Oxoketens **4b** in Tetrachlormethan umgewandelt. Nach dem Abkühlen gab man 200 mg (4.16 mmol) Ameisensäure zu, rührte bei 20°C, bis **4b** reagiert hatte (30 min, IR-Kontrolle), engte das Gemisch i. Vak. ein, versetzte das zurückbleibende gelbliche Öl mit wenig Tetrachlormethan, kühlte die Lösung auf -20°C, isolierte die ausgefallene Festsubstanz und löste sie aus Tetrachlormethan um: 345 mg (39%) **13b** als gelbliche Kristalle, Fp. 187–188°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1769 cm⁻¹, 1737. – MS (70 eV), *m/z* (%): 361 (18), 334 (14), 333 (48), 150 (35), 120 (13), 118 (100), 105 (15), 104 (24), 91 (21), 90 (23). – ¹H-, ¹³C-NMR: Tab. 1, 2. – C₂₃H₂₁NO₆ (407.4).

(4α,4aβ,5α,8α,8aβ)-1-Chloroctahydro-1-(4-nitrophenyl)-4-phenyl-5,8-methano-2-benzopyran-3-on (14)

In eine auf 0°C gekühlte Lösung von 1.00 g (2.77 mmol) **4b** in 20 ml Dichlormethan leitete man mit konz. Schwefelsäure getrockneten Chlorwasserstoff. Bereits nach 3 min hatte **4b** reagiert (IR-Analyse). Man engte das Gemisch auf 7 ml ein und kühlte es auf -35°C, wobei sich innerhalb einiger h 900 mg (82%) **14** als äußerst feuchtigkeitsempfindliche Kristalle abschieden, Fp. 146–147°C. – IR (CCl₄): $\tilde{\nu}$ = 1784 cm⁻¹. – MS (70 eV, CI mit Isobutan), *m/z* (%): 400, 398 (6, 10) [M⁺+H], 363 (24), 362 (100) [M⁺-Cl]. – ¹H-, ¹³C-NMR: Tab. 1, 2. – C₂₂H₂₀ClNO₄ (397.9).

(4α,4aβ,5α,8α,8aβ)-Octahydro-1-methoxy-1-(4-nitrophenyl)-4-phenyl-5,8-methano-2-benzopyran-3-on (7b)

281 mg (0.706 mmol) **14** wurden mit 10 ml Methanol und 1 Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt und 15 h bei 20°C gerührt. Man filtrierte den Feststoff ab und löste ihn aus Methanol/Dichlormethan um: 231 mg (83%) **7b** als farblose Kristalle, Fp. 215–216°C. IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1758 cm⁻¹. – MS (70 eV, CI mit Isobutan), *m/z* (%): 394 (100) [M⁺+H], 364 (19). – ¹H-, ¹³C-NMR: Tab. 1, 2. – C₂₃H₂₃NO₅ (393.4).

Reaktion von **4b** mit Methanol

a) Bei 25°C: 251 mg (0.695 mmol) **4b** wurden mit 3 ml wasserfreiem Methanol versetzt. Die anfangs tiefgelbe Suspension hellte sich beim Rühren binnen 5 min auf. Man rührte noch 2 h und engte dann das Gemisch i. Vak. ein: 270 mg (99%) eines 14:4:1-Gemisches (NMR-Analyse) aus **7b**, (1S*, 2R*, 3S*, 4R*, αS*)-(**8b**) und (1S*, 2R*, 3S*, 4R*, αR*)-(3-(4-nitrobenzoyl)bicyclo[2.2.1]hept-2-yl)phenyllessigsäure-methyl-ester (**15**).

b) Bei 77°C: Aus 494 mg (1.67 mmol) **1b** wurde, wie oben beschrieben, eine Lösung von **4b** in 17 ml Tetrachlormethan erzeugt. In der Siedehitze versetzte man diese mit 4 ml wasserfreiem Methanol, erhitzte 30 min unter Rückfluß und engte dann i. Vak. ein. Der zurückbleibende blaßgelbe Feststoff (630 mg, 96%) bestand aus **7b**, **8b** und **15** im Verhältnis 1.0:1.5:1.9. Die Komponenten wurden durch Blitzchromatographie [Kieselgel, Petrolether (30–50°C)/Ether 2:1] isoliert: 123 mg (18%) **7b**, 81 mg (12%) **8b** und 161 mg (24%) **15** [**8b** und **15** jeweils nach Umlösen aus Petrolether (30–50°C)/Ether/Dichlormethan 3:2:1].

8b: Fp. 198–199°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1730 cm⁻¹ (Ester-C=O), 1680 (Nitrobenzoyl-C=O). – MS (70 eV), *m/z* (%): 393 (0.3) [M⁺], 361 (52), 334 (31), 333 (100), 183 (25), 150 (85), 120 (18), 105 (20), 104 (37), 91 (29), 77 (16), 67 (19). – ¹H-, ¹³C-NMR: Tab. 1, 2. – C₂₃H₂₃NO₅ (393.4).

15: Fp. 135–137°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1715 cm⁻¹ (Ester-C=O), 1675 (Nitrobenzoyl-C=O). – ¹H-, ¹³C-NMR: Tab. 1, 2. – C₂₃H₂₃NO₅ (393.4).

Reaktion von **1b** mit Norbornen in Gegenwart von TFA

500 mg (1.69 mmol) **1b**, 1.68 g (17.9 mmol) Norbornen, 374 mg (1.78 mmol) TFAA und 203 mg (1.78 mmol) TFA wurden in 20 ml Tetrachlormethan 2 h unter Rückfluß erhitzt. Beim Einengen der Lösung auf ca. 2 ml schieden sich gelbliche

Kristalle ab, die isoliert und aus Essigester/Methanol umgelöst wurden: 418 mg (68%) **5b** und **12b** als 1:1-Gemisch (NMR-Analyse), Fp. 192–194°C.

Hydrolyse des Enollactons **5c**

(1*S**,2*R**,3*S**,4*R**, α *S**)-(3-(4-Methoxybenzoyl)bicyclo[2.2.1]-hept-2-yl)phenylessigsäure (**16c**)

520 mg (1.50 mmol) **5c**, 0.5 ml (28 mmol) Wasser und 100 mg (0.87 mmol) TFA wurden in 10 ml Tetrachlormethan 2 h bei 20°C gerührt. Nach Einengen des Gemisches i. Vak. löste man den Rückstand zweimal aus Methanol um: 454 mg (83%) **16c** als farblose Kristalle, Fp. 209°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3340–2400 cm⁻¹ (br.), 1710, 1692, 1659, 1603. – MS (70 eV) m/z (%): 364 (3) [M⁺], 346 (7), 318 (17), 229 (6), 136 (9), 135 (100), 107 (10), 105 (6), 92 (7), 77 (16). – ¹H-NMR: Tab. 1. – C₂₃H₂₄O₄ (364.4).

Darstellung des γ -Oxoketens **4d** aus 2-(4-Bromphenyl)-5-phenyloxadiazinon **1d**; Umsetzung von **4d** zum gesättigten δ -Lacton **6d** und von **5d** zum Methylester **17**

(*exo,exo*)-(3-(4-Brombenzoyl)bicyclo[2.2.1]hept-2-yl)phenylethenon (**4d**)

1.50 g (4.56 mmol) **1d** und 4.33 g (46.0 mmol) Norbornen wurden in 60 ml Tetrachlormethan unter Rückfluß erhitzt, bis **1d** IR-analytisch nicht mehr nachweisbar war und Banden bei 2100 und 1670 cm⁻¹ ihre maximale Intensität erreicht hatten (6 h). Man engte das Gemisch i. Vak. bei 0°C ein und löste den Rückstand zweimal aus trockenem Tetrachlormethan um: 1.15 g (64%) **4d** als gelbe Nadeln, Fp. 124–126°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2100 cm⁻¹ (C=C=O), 1672 (Ar-C=O). – MS (70 eV), m/z (%): 396, 394 (5, 5) [M⁺], 368 (19), 366 (17), 185 (30), 183 (33), 118 (100), 105 (34), 92 (44), 91 (85), 56 (28). – UV (CH₃CN): $\lambda_{\max}$ (lg ϵ) = 254 nm (4.385), 380 (3.139, sh). – ¹H-, ¹³C-NMR: Tab. 1, 2. – C₂₂H₁₉BrO₂ (395.3).

(1 α ,4 α ,4 $\alpha\beta$,5 α ,8 α ,8 $\alpha\beta$,9 α ,9 $\alpha\beta$,10 α ,10 $\alpha\beta$)-10-(4-Bromphenyl)-tetradecahydro-12-oxo-9-phenyl-10,9-(epoxymethano)-1,4:5,8-dimethanoanthracen (**6d**)

Eine Lösung von 950 mg (2.40 mmol) **4d** und 280 mg (2.97 mmol) Norbornen in 20 ml Dichlormethan wurde im Eisbad gekühlt und unter Rühren tropfenweise mit 340 mg (2.40 mmol) BF₃·OEt₂, gelöst in 5 ml Dichlormethan, versetzt. Nach 30 min war **4d** vollständig umgesetzt (IR-Analyse). Man gab dann 30 ml Ether zu, rührte mehrere h bei 0°C, filtrierte den ausgefallenen Feststoff ab und löste ihn aus 2-Propanol um: 821 mg (70%) **6d** als farblose Kristalle, Fp. 361°C (DTA). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1733 cm⁻¹. – MS (70 eV), m/z (%): 490, 488 (17, 18) [M⁺], 396 (25), 394 (23), 369 (21), 368 (99), 367 (22), 366 (100), 105 (26), 44 (44). – ¹H-, ¹³C-NMR: Tab. 1, 2. – C₂₉H₂₉BrO₂ (489.5).

(1*S**,2*R**,3*R**,4*R**, α *S**)-(3-(4-Brombenzoyl)bicyclo[2.2.1]-hept-2-yl)phenylessigsäure-methylester (**17**)

Eine Lösung von 290 mg (0.734 mmol) **5d** in 20 ml Dichlormethan und 10 ml Methanol wurde mit drei Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt und bei 20°C gerührt, bis **5d** laut Dünnschichtchromatogramm vollständig verbraucht war (12

d). Man engte dann das Gemisch auf ca. 5 ml ein, kühlte es im Eisbad und löste durch Anreiben die Kristallisation aus: 288 mg (92%) **17** als farblose Nadeln mit Fp. 143–144°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1720 cm⁻¹ (Ester-C=O), 1675 (Benzoyl-C=O). – MS (70 eV), m/z (%): 428, 426 (10, 11) [M⁺], 279 (97), 277 (100), 213 (72), 211 (75), 185 (96), 183 (100), 157 (31), 155 (32), 150 (47), 132 (63), 118 (34), 91 (38). – ¹H-, ¹³C-NMR: Tab. 1, 2. – C₂₃H₂₃BrO₃ (427.3).

Umsetzung der γ -Oxoketene **4g,h,i** mit BF₃·OEt₂ in Gegenwart von Norbornen

(1 α ,4 α ,4 $\alpha\beta$,5 α ,8 α ,8 $\alpha\beta$,9 α ,9 $\alpha\beta$,10 α ,10 $\alpha\beta$)-Tetradecahydro-9-(4-nitrophenyl)-12-oxo-10-phenyl-10,9-(epoxymethano)-1,4:5,8-dimethanoanthracen (**6g**)

295 mg (1.00 mmol) Oxadiazinon **1g** und 940 mg (10.0 mmol) Norbornen wurden in 30 ml Tetrachlormethan 4.5 h unter Rückfluß erhitzt. Man ließ das Gemisch auf 20°C abkühlen und gab unter Rühren 0.16 ml (1.3 mmol) BF₃·OEt₂ zu, wobei sich die gelbe Lösung sofort rot färbte. Das IR-Spektrum zeigte, daß **4g** ($\tilde{\nu}$ = 2100 cm⁻¹) vollständig abreagiert hatte. Nach Einengen des Gemisches i. Vak. lieferte der Rückstand bei der Behandlung mit 10 ml Methanol 135 mg (30%) **6g** als farblose Kristalle, Fp. 316°C (DTA). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1737 cm⁻¹. – MS (70 eV), m/z (%): 455 (12) [M⁺], 361 (30), 334 (24), 333 (100), 305 (13), 105 (67), 77 (19), 67 (13), 66 (12). – ¹H-, ¹³C-NMR: Tab. 1, 2. – C₂₉H₂₉NO₄ (455.6).

(1 α ,4 α ,4 $\alpha\beta$,5 α ,8 α ,8 $\alpha\beta$,9 α ,9 $\alpha\beta$,10 α ,10 $\alpha\beta$)-Tetradecahydro-9-(4-methoxyphenyl)-12-oxo-10-phenyl-10,9-(epoxymethano)-1,4:5,8-dimethanoanthracen (**6h**)

280 mg (1.00 mmol) Oxadiazinon **1h** und 940 mg (10.0 mmol) Norbornen wurden in 30 ml Tetrachlormethan 6 h unter Rückfluß erhitzt. Man ließ auf 20°C abkühlen und gab unter Rühren 0.16 ml (1.3 mmol) BF₃·OEt₂ zu. Ein nach 10 min aufgenommenes IR-Spektrum zeigte, daß **4h** ($\tilde{\nu}$ = 2100 cm⁻¹) vollständig reagiert hatte. Nach Einengen des Gemisches i. Vak. lieferte der Rückstand bei der Behandlung mit 5 ml Methanol 165 mg (37%) **6h** als farblose Kristalle, Fp. 297–303°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1739 cm⁻¹. – MS (70 eV), m/z (%): 440 (92) [M⁺], 346 (12), 319 (24), 318 (100), 290 (16), 213 (15), 185 (10), 135 (10), 105 (26), 77 (9). – ¹H-, ¹³C-NMR: Tab. 1, 2. – C₃₀H₃₂O₃ (440.6).

(4 α ,4 $\alpha\alpha$,5 β ,8 β)-4,4 α ,5,6,7,8-Hexahydro-4-methyl-3-oxo-1-phenyl-5,8-methano-3H-2-benzopyran (**12i**)

530 mg (2.82 mmol) etwas mit Dicyclohexylharnstoff verunreinigtes Oxadiazinon **1i** und 1.31 g (13.9 mmol) Norbornen wurden in 25 ml Tetrachlormethan 5 h unter Rückfluß erhitzt. Man kühlte das Gemisch auf 20°C und versetzte es mit 592 mg (4.17 mmol) BF₃·OEt₂. Ein nach 15 min aufgenommenes IR-Spektrum zeigte den vollständigen Umsatz des γ -Oxoketens **4i** ($\tilde{\nu}$ = 2095 cm⁻¹) an. Nach Einengen des Gemisches i. Vak. wurde der Rückstand aus Essigester/Methanol umgelöst: 334 mg (47%) **12i** als farblose Kristalle mit Fp. 129–130°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1752 cm⁻¹, 1740, 1730, 1710. – MS (70 eV), m/z (%): 254 (37) [M⁺], 226 (10), 197 (18), 198 (13), 170 (16), 105 (100), 91 (10), 77 (48), 51 (13). – ¹H-, ¹³C-NMR: Tab. 1, 2. – C₁₇H₁₈O₂ (254.3).

Umsetzungen von 2-Methyl-5-phenyloxadiazinon **11** und je eine Reaktion der Enollactone **19** und **51**

(4 α ,4 α ß,5 α ,8 α ,8 α ß)-3,4,4 α ,5,6,7,8,8 α -Octahydro-1-methylen-3-oxo-4-phenyl-5,8-methano-2-benzopyran (**19**)

1.39 g (7.39 mmol) etwas mit Dicyclohexylharnstoff verunreinigtes Oxadiazinon **11** und 3.58 g (38.0 mmol) Norbornen wurden in 45 ml Tetrachlormethan 6 h unter Rückfluß erhitzt. Im IR-Spektrum der Lösung war eine Bande im Bereich von 2100 cm⁻¹ zu keinem Zeitpunkt beobachtbar. Man engte das Gemisch i. Vak. ein und löste den gelblichen Rückstand aus Ether/Pentan um: 970 mg (52%) **19** als farblose Kristalle, Fp. 151–153°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1761 cm⁻¹ (C=O), 1658 (C=C). – MS (70 eV), m/z (%): 254 (46) [M⁺], 226 (100), 225 (55), 159 (28), 128 (29), 115 (33), 104 (56), 91 (60), 77 (26), 66 (26). – ¹H-, ¹³C-NMR: Tab. 1, 2. – C₁₇H₁₈O₂ (254.3).

Das ¹H-NMR-Spektrum des Rohprodukts enthält Banden, die die Anwesenheit des Diastereomers von **19** bezüglich der C-4-Konfiguration und von **121** möglich erscheinen lassen, allerdings in Mengen von höchstens 2% bezogen auf **19**.

(4 α ,4 α ß,5 α ,8 α)-4,4 α ,5,6,7,8-Hexahydro-1-methyl-3-oxo-4-phenyl-5,8-methano-3H-2-benzopyran (**51**)

196 mg (0.77 mmol) **19**, 161 mg (0.77 mmol) TFAA und 89 mg (0.78 mmol) TFA wurden in 6 ml Tetrachlormethan 4 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten engte man das Gemisch i. Vak. ein. Das zurückbleibende farblose Öl (191 mg, 97%) wurde durch die NMR-Spektren als kaum verunreinigtes **51** charakterisiert. Nach längerem Stehen trat Kristallisation ein, Fp. 65–67°C (aus Methanol/Wasser). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1756 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-, ¹³C-NMR: Tab. 1, 2. – C₁₇H₁₈O₂ (254.3).

(1S*,2R*,3R*,4R*, α S*)-[3-Acetylbicyclo[2.2.1]hept-2-yl]-phenylessigsäure (**18**)

58 mg **51** (0.23 mmol) wurden mit Ether durch Kieselgel filtriert, wobei nach dem Einengen 40 mg eines gelben Öls vorlagen. Man löste dieses Öl in wenig Ether, setzte bis zur beginnenden Trübung Pentan zu und bewahrte das Gemisch bei –28°C auf, wobei sich 28 mg (45%) **18** als blaßgelbe, nach Umlösen aus Ether/Tetrachlormethan farblose Kristalle mit Fp. 173–175°C abschieden. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3300–2400 cm⁻¹ (breit), 1705, 1693. – MS (70 eV), m/z (%): 272 (13) [M⁺], 254 (22), 214 (18), 137 (100), 136 (21), 118 (33), 91 (24), 71 (81), 67 (32), 43 (55). – ¹H-, ¹³C-NMR: Tab. 1, 2. – C₁₇H₂₀O₃ (272.3).

Reaktion von **11** mit Norbornen in Gegenwart von TFA

308 mg (1.64 mmol) etwas mit Dicyclohexylharnstoff verunreinigtes **11**, 800 mg (8.51 mmol) Norbornen, 344 mg (1.64 mmol) TFAA und 187 mg (1.64 mmol) TFA wurden in 9 ml Tetrachlormethan 4 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen engte man i. Vak. ein. Das ¹H-NMR-Spektrum des rotbraunen Rückstands zeigte das Vorliegen von **51** und **121** im Verhältnis 4:1 sowie einer Hauptkomponente an, die als *exo*-2-Norbornyltrifluoracetat angesprochen wird. Die Reinigung durch Blitzchromatographie (Kieselgel, Petrolether/Ether 5:1) lieferte 227 mg (55%) **51** und sein (4 α ,4 α ß,5 β ,8 β)-Diastereomer (**121**) im Verhältnis 1.7:1.0 als farbloses Öl. – IR (CCl₄): $\tilde{\nu}$ = 1751 cm⁻¹ (breit). – ¹H-, ¹³C-NMR: Tab. 1, 2. – C₁₇H₁₈O₂ (254.3).

Umsetzungen von 5-Phenyloxadiazinon-2-carbonsäure-methylester **1m** und des γ -Oxoketens **4m**

(1 α ,4 α ,4 α ß,5 α ,8 α ,8 α ß,9 α ,9 α ß,10 α ,10 α ß)-Dodecahydro-12-oxo-9-phenyl-10,9-(epoxymethano)-1,4:5,8-dimethanoanthracen-10(1H)-carbonsäure-methylester (**6m**)

250 mg (1.08 mmol) **1m** und 2.95 g (31.3 mmol) Norbornen wurden in 5 ml Tetrachlormethan unter Rückfluß erhitzt. Nach 1 h war **1m** vollständig in das γ -Oxoketen **4m** übergegangen (IR-Analyse). Nach 7 d war auch **4m** vollständig verbraucht. Man engte das Gemisch i. Vak. ein und löste das zurückbleibende gelbliche Öl in 5 ml siedendem Methanol. Die beim Abkühlen ausfallenden Kristalle wurden aus Methanol umgelöst: 212 mg (50%) farbloses **6m**, Fp. 283–285°C.

Alternativ wurde eine aus 501 mg (2.16 mmol) **1m** und 487 mg (5.17 mmol) Norbornen in 10 ml Tetrachlormethan wie oben erzeugte Lösung von **4m** bei 20°C unter Rühren mit 307 mg (2.16 mmol) BF₃·OEt₂ in 2 ml Tetrachlormethan versetzt. Nach 15 min war kein **4m** mehr vorhanden (IR-Analyse). Man engte das Gemisch i. Vak. ein, wusch die zurückbleibenden braungelben Kristalle mit Petrolether (3 × 10 ml) und löste sie aus Methanol um: 531 mg (63%) **6m**. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1748 cm⁻¹, 1729. – MS (70 eV), m/z (%): 392 (100) [M⁺], 360 (31), 333 (22), 298 (31), 155 (23), 115 (20), 91 (30), 67 (37). – ¹H-, ¹³C-NMR: Tab. 1, 2. – C₂₅H₂₈O₄ (392.5).

(4 α ,4 α ß,5 α ,8 α ,8 α ß)-Ameisensäure-[octahydro-1-methoxycarbonyl-3-oxo-4-phenyl-5,8-methano-2-benzopyran-1-yl]ester (**13m**)

Wie oben beschrieben, erzeugte man aus 646 mg (2.78 mmol) **1m** und 262 mg (2.78 mmol) Norbornen eine Lösung von **4m** in 5 ml Tetrachlormethan, gab 500 mg (10.8 mmol) Ameisensäure zu und rührte bei 60°C, bis **4m** vollständig verbraucht war (1 h, IR-Analyse). Nach Einengen i. Vak. wurde der Rückstand mit wenig Tetrachlormethan zur Kristallisation gebracht: 550 mg (57%) farbloses **13m**, Fp. 145–149°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1767 cm⁻¹, 1735. – MS (70 eV), m/z (%): 298 (100), 270 (31), 211 (49), 183 (45), 155 (27), 141 (27), 118 (46), 115 (33), 91 (73), 90 (31), 79 (28), 67 (38). – ¹H-, ¹³C-NMR: Tab. 1, 2. – C₁₉H₂₀O₆ (344.4).

(4 α ,4 α ß,5 α ,8 α ,8 α ß)-(**21**) und (4 α ,4 α ß,5 β ,8 β ,8 α ß)-Essigsäure-[octahydro-1-methoxycarbonyl-3-oxo-4-phenyl-5,8-methano-2-benzopyran-1-yl]ester (**22**)

Wie oben beschrieben, erzeugte man aus 500 mg (2.15 mmol) **1m** und 4.80 mg (5.10 mmol) Norbornen eine Lösung von **4m** in Tetrachlormethan und gab bei 20°C 0.40 ml (7.0 mmol) Essigsäure zu. Da keine Reaktion eintrat, erhitze man auf 60°C, bis **4m** vollständig verbraucht war (3 h, IR-Analyse). Nach Einengen i. Vak. wurde der Rückstand mit wenig Tetrachlormethan zur Kristallisation gebracht: 385 mg (50%) **21** und **22** als Gemisch im Verhältnis = 1:1, Fp. 149–152°C, das durch fraktionierte Kristallisation nicht trennbar war. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1769 cm⁻¹. – MS (70 eV), m/z (%): 298 (89), 270 (22), 257 (27), 229 (22), 211 (35), 183 (38), 118 (35), 115 (23), 91 (51), 67 (26), 43 (100). – ¹H-, ¹³C-NMR: Tab. 1, 2. – C₂₀H₂₂O₆ (358.4).

(4 α ,4 $\alpha\beta$,5 α ,8 α ,8 $\alpha\beta$)-Trifluoressigsäure-[octahydro-1-methoxy-carbonyl-3-oxo-4-phenyl-5,8-methano-2-benzopyran-1-yl]ester (**23**)

Zu einer Lösung von 200 mg (0.67 mmol) **4m** [10] in 5 ml Dichlormethan tropfte man bei -40°C unter Rühren innerhalb von 10 min 400 mg (3.51 mmol) TFA in 1 ml Dichlormethan. Dann ließ man auf 20°C erwärmen, wobei sich die zunächst gelbe Lösung entfärbte (15 min). Nach Einengen i. Vak. nahm man den Rückstand in 3 ml Tetrachlormethan auf, aus dem innerhalb von 3 d bei -24°C 161 mg (58%) farblose Nadeln kristallisierten, Fp. 183–187°C. Aufgrund der NMR-Spektren handelte es sich um ein 6:1-Gemisch aus **23** und vermutlich seinem Diastereomer bezüglich der C-4-Konfiguration. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1741 cm⁻¹, 1720, 1699. – MS (70 eV), m/z (%): 412 (3) [M⁺], 298 (100), 211 (51), 183 (71), 155 (35), 141 (34), 118 (86), 115 (40), 91 (74), 67 (48). – ¹H-, ¹³C-NMR: Tab. 1, 2. – C₂₀H₁₉F₃O₆ (412.4).

Alternativ wurden 100 mg (0.43 mmol) **1m** und 60 mg (0.64 mmol) Norbornen in 5 ml Dichlormethan bei 20°C mit 100 mg (0.88 mmol) TFA behandelt. Nach 30 min war **1m** vollständig verbraucht. Das γ -Oxoketen **4m** wurde nicht beobachtet (IR-Analyse). Nach Einengen des Gemisches i. Vak. zeigte das ¹H-NMR-Spektrum des Rückstands ausschließlich die Bildung des gleichen Gemisches wie oben (**23** und vermutlich sein Diastereomer). Die Ausführung der Reaktion in Tetrachlormethan und Erhitzen des Gemisches (4 h) auf 80°C führte zum gleichen Resultat, also nicht zur Eliminierung von TFA unter Bildung von **5m** und **12m**.

(1R*,2S*,3R*,4S*, α' S*)- α -Oxo- α' -phenylbicyclo[2.2.1]heptan-2,3-diessigsäure-2-methylester (**16m**)

750 mg (3.23 mmol) **1m** und 2.11 g (22.4 mmol) Norbornen wurden in 35 ml Tetrachlormethan bei 50°C gerührt, bis das γ -Oxoketen **4m** vollständig entstanden war (17 h). Man gab zunächst 1.77 g (15.6 mmol) TFAA und 3.28 g (15.6 mmol) TFA zu und, als **4m** vollständig verbraucht war (IR-Analyse), 2 ml Wasser, rührte 1 h bei 20°C, engte i. Vak. ein, brachte den Rückstand durch Zusatz von Pentan/Chloroform zur Kristallisation, löste die Kristalle dreimal aus Benzol um (Fp. 169–185°C) und sublimierte sie bei 150°C/0.2 Torr: 497 mg (49%) **16m** als farblores Pulver, Fp. 189–191°C, ab 152°C Bildung langer Nadeln. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3600–2400 cm⁻¹ (br.), 1745, 1722, 1702. – MS (70 eV), m/z (%): 316 (4) [M⁺], 298 (45), 257 (100), 229 (30), 211 (49), 183 (79), 141 (50), 115 (32), 91 (74), 79 (44), 77 (33), 67 (52), 66 (30). – ¹H-NMR: Tab. 1. – C₁₈H₂₀O₅ (316.4).

(1R*,2S*,3R*,4S*, α' S*)- α -Oxo- α' -phenylbicyclo[2.2.1]heptan-2,3-diessigsäure-dimethylester (**8m**)

Man gab 212 mg (0.67 mmol) **16m** in eine auf 0°C gekühlte Lösung von überschüssigem Diazomethan in Ether, zerstörte nach 15 min überschüssiges Diazomethan durch Zugabe von Essigsäure, engte i. Vak. ein und löste den Rückstand aus Methanol um: 181 mg (82%) farblores **8m**, Fp. 118–120°C, ab ca. 103°C Bildung langer Nadeln. – IR, MS: Lit. [12]. – ¹H-NMR: Lit. [12], Tab. 1. – C₁₉H₂₂O₅ (330.4).

(4 α ,4 $\alpha\alpha$,5 β ,8 β)-4,4 α ,5,6,7,8-Hexahydro-3-oxo-4-phenyl-5,8-methano-3H-2-benzopyran-1-carbonsäure-methylester (**12m**)

500 mg (2.15 mmol) **1m** und 600 mg (6.37 mmol) Norbornen wurden durch Erhitzen in Tetrachlormethan in **4m**

umgewandelt (IR-Analyse). Man kühlte auf 0°C, gab unter Rühren 1.00 g (4.50 mmol) Trifluormethansulfonsäure-trimethylsilylester zu und ließ auf 20°C erwärmen. Nach 30 min war **4m** vollständig verbraucht. Man engte i. Vak. ein, filtrierte den in Petrolether/Essigester (4:1) aufgenommenen Rückstand durch Kieselgel, nahm das nach erneutem Einengen i. Vak. erhaltene gelbe Öl in 2 ml Tetrachlormethan auf und kühlte auf -24°C: 210 mg (33%) **12m** als farblose Kristalle, Fp. 133–138°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1769 cm⁻¹, 1758, 1740. – MS (70 eV), m/z (%): 298 (10) [M⁺], 243 (23), 183 (32), 129 (21), 118 (100), 115 (21), 91 (45), 90 (21), 77 (20), 69 (42), 67 (26). – ¹H-, ¹³C-NMR: Tab. 1, 2. – C₁₈H₁₈O₄ (298.3).

Alternativ wurde eine Lösung von 100 mg (0.34 mmol) γ -Oxoketen **4m** in 2 ml CDCl₃ bei -78°C mit 10 mg Trifluormethansulfonsäure in 0.5 ml CDCl₃ versetzt. Beim Erwärmen auf 0°C entfärbte sich die zunächst gelbe Lösung. Ein ¹H-NMR-Spektrum dieser Lösung zeigte die einheitliche Bildung von **12m** an.

Literatur

- [1] 13. Mitteilung: E. Feineis, H. Schwarz, J. Hegmann, M. Christl, E.-M. Peters, K. Peters, H.G. von Schnering, Chem. Ber. **126** (1993) 1743
- [2] A. Padwa, P. Eisenbarth, Tetrahedron Lett. **25** (1984) 5489; Tetrahedron **41** (1985) 283
- [3] A. Padwa, P. Eisenbarth, J. Heterocyclic Chem. **22** (1985) 61
- [4] M. Christl, U. Lanzendörfer, J. Hegmann, K. Peters, E.-M. Peters, H. G. von Schnering, Chem. Ber. **118** (1985) 2940
- [5] M. Christl, U. Lanzendörfer, M.M. Grötsch, J. Hegmann, Angew. Chem. **97** (1985) 888; Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **24** (1985) 886
- [6] M. Christl, Gazz. Chim. Ital. **116** (1986) 1
- [7] J. Hegmann, M. Christl, K. Peters, E.-M. Peters, H.G. von Schnering, Tetrahedron Lett. **28** (1987) 6429
- [8] M. Christl, J. Hegmann, H. Reuchlein, K. Peters, E.-M. Peters, H.G. von Schnering, Tetrahedron Lett. **28** (1987) 6433
- [9] 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
- [10] M. Christl, U. Lanzendörfer, M.M. Grötsch, E. Ditterich, J. Hegmann, Chem. Ber. **123** (1990) 2031
- [11] H. Reuchlein, A. Kraft, M. Christl, E.-M. Peters, K. Peters, H.G. von Schnering, Chem. Ber. **124** (1991) 1435
- [12] J. Hegmann, E. Ditterich, G. Hüttner, M. Christl, E.-M. Peters, K. Peters, H.G. von Schnering, Chem. Ber. **125** (1992) 1913
- [13] M. Christl, U. Lanzendörfer, M.M. Grötsch, J. Hegmann, E. Ditterich, G. Hüttner, E.-M. Peters, K. Peters, H.G. von Schnering, Chem. Ber. **126** (1993) 797
- [14] J. Hegmann, Dissertation, Univ. Würzburg, **1989**
- [15] A.S. Arora, I.K. Ugi, Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl) 4. Aufl. **1972**, Bd. V/1b, S. 728; W. Adam, J. Baeza, J.-C. Liu, J. Am. Chem. Soc. **94** (1972) 2000; J. Mulzer, M. Zippel, G. Brüntrup, Angew. Chem. **92** (1980) 469; Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19** (1980) 465; W. Adam, V.O. Nava Salgado, E.-M. Peters, K. Peters, H.G. von Schnering, Chem. Ber. **126** (1993) 1481

- [16] R. Huisgen, L. A. Feiler, P. Otto, Chem. Ber. **102** (1969) 3444
- [17] E. Ditterich, Dissertation, Univ. Würzburg, **1990**
- [18] K. Beck, A. Höhn, S. Hünig, F. Prokschy, Chem. Ber. **117** (1984) 517; S. Hünig, F. Prokschy, *ibid.* **117** (1984) 534; S. Hünig, P. Kraft, F.-G. Klärner, U. Artschwager-Perl, K. Peters, H.G. von Schnering, Liebigs Ann. **1995**, 351 und zit. Lit.
- [19] N. Bien, Diplomarbeit, Univ. Würzburg, **1991**
- [20] I. Fleming, Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions, Wiley, London, **1976**
- [21] R. Huisgen, P.H.J. Ooms, M. Mingin, N.L. Allinger, J. Am. Chem. Soc. **102** (1980) 3951; J. Spanget-Larsen, R. Gleiter, Tetrahedron Lett. **23** (1982) 2435; N.G. Rondan, M.N. Paddon-Row, P. Caramella, J. Mareda, P.H. Muel-
ler, K.N. Houk, J. Am. Chem. Soc. **104** (1982) 4974; K.N. Houk, N.G. Rondan, F.K. Brown, W.L. Jorgensen, J.D. Madura, D.C. Spellmeyer, J. Am. Chem. Soc. **105** (1983) 5980
- [22] M. Ōki, Angew. Chem. **88** (1976) 67; Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15** (1976) 87
- [23] W. Steglich, E. Buschmann, G. Gansen, L. Wilschowitz, Synthesis **1977**, 252
- [24] G. Gansen, Dissertation, Univ. Bonn, **1983**

Korrespondenzanschrift:

Prof. Dr. M. Christl

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg
Am Hubland

D-97074 Würzburg, Germany