

Rolf Huisgen, Rudolf Grashey¹⁾, Hans Hauck²⁾ und Helmut Seidl³⁾

1.3-Dipolare Cycloadditionen, XL⁴⁾

Isoxazolidine aus Nitronen und gewöhnlichen oder winkelgespannten Alkenen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 19. Dezember 1967)

■
C,N-Diphenyl-, *N*-Methyl-*C*-phenyl- und *C*-Propyl-*N*-cyclohexyl-nitron sowie Dihydroisochinolin-*N*-oxid vereinigen sich mit monosubstituierten Äthylenen zu 5-substituierten Isoxazolidinen, wie an ausgewählten Beispielen durch Abbau bewiesen. Die glatten Cycloadditionen der Nitrone an Cycloalkene, Norbornen, Norbornadien und weitere winkelgespannte Doppelbindungssysteme unterstreichen die präparative Bedeutung dieser einfachen Isoxazolidin-Synthese.

■
Die Nitrone oder Azomethin-oxide sind seit fast 80 Jahren bekannt. Mehrere Sammelreferate^{5,6)} — eines davon mit 238 Literaturzitaten — überzeugen von der gründlichen Bearbeitung dieser Verbindungsklasse. Obwohl Cycloaddukte der „*N*-Äther der Aldoxime“ mit Phenylisocyanat schon 1890 von *Beckmann*⁷⁾ entdeckt und wenig später korrekt formuliert wurden⁸⁾, blieben die glatt ablaufenden, synthetisch bedeutsamen 1.3-Anlagerungen an Alkene und Alkine erstaunlich lange verborgen.

Die Verallgemeinerung des Konzepts der 1.3-Dipolaren Cycloaddition⁹⁾ ließ von den Azomethin-oxiden 1.3-dipolare Aktivität erwarten. Unsere 1958 begonnene Untersuchung bestätigte dies. Kurz vor unserer vorläufigen Mitteilung¹⁰⁾ wurden zwei Beispiele einer intramolekularen Wechselwirkung eines Nitrons mit der CC-Doppelbindung beschrieben¹¹⁾. Wenig später berichtete die Arbeitsgruppe von *Rogers*¹²⁾ über die Additionen cyclischer Nitrone an Alkene, 1.3-Diene und α,β -ungesättigte Nitrile. Wir haben uns mit Mechanismus und Anwendungsbereich dieser neuen Cycloaddition befaßt und besprechen hier zunächst Darstellung und Strukturermittlung der Nitron-Addukte nichtkonjugierter Olefine.

1) Versuche München 1959/60.

2) Aus der Dissertat. *H. Hauck*, Univ. München 1963.

3) Aus der Dissertat. *H. Seidl*, Univ. München 1964.

4) XXXIX. Mitteil.: *R. Huisgen* und *H. Gotthardt*, Chem. Ber. **101**, 1059 (1968).

5) *J. Hamer* und *A. Macaluso*, Chem. Reviews **64**, 473 (1964).

6) *G. R. Delpierre* und *M. Lamchen*, Quart. Rev. (chem. Soc., London) **19**, 329 (1965).

7) *E. Beckmann*, Ber. dtsh. chem. Ges. **23**, 1680, 3331 (1890).

8) *E. Beckmann*, Ber. dtsh. chem. Ges. **27**, 1957 (1894).

9) Erste Übersichten: *R. Huisgen*, Festschrift zur Zehnjahresfeier des Fonds der Chemischen Industrie, S. 73, Düsseldorf 1960; Proc. chem. Soc. [London] **1961**, 357.

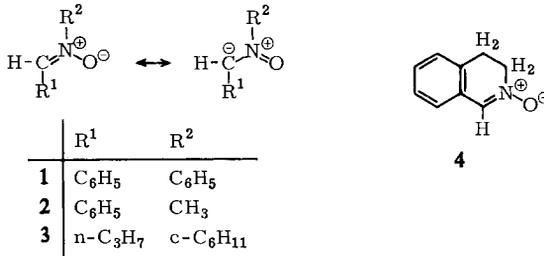
10) *R. Grashey*, *R. Huisgen* und *H. Leitermann*, Tetrahedron Letters [London] **12**, 9 (1960).

11) *N. A. LeBel* und *J. J. Whang*, J. Amer. chem. Soc. **81**, 6334 (1959).

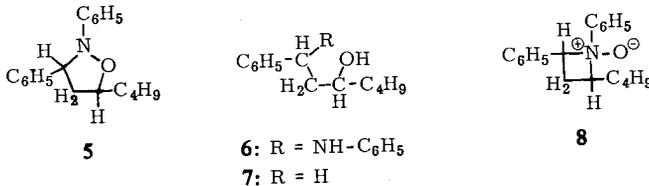
12) *C. W. Brown*, *K. Marsden*, *M. A. T. Rogers*, *C. M. B. Tylor* und *R. Wright*, Proc. chem. Soc. [London] **1960**, 254.

A. Gewöhnliche Alkene und Cycloalkene

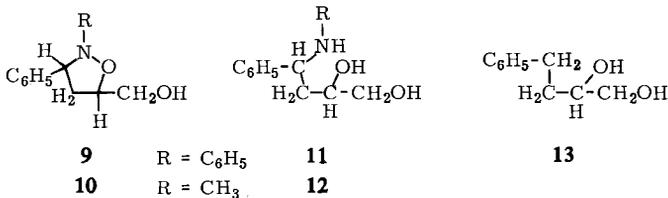
Obwohl die nicht konjugierte CC-Doppelbindung zu den reaktionsträgen Dipolarophilen gehört¹³⁾, vollzogen sich die Cycloadditionen der Nitrone meist mit sehr guter Ausbeute (Tab. 1). Erhöhte Temperatur und längere Reaktionszeiten waren erforderlich.



Die Umsetzung des *C,N*-Diphenyl-nitrone (**1**) – nur die beiden Oktett-Grenzformeln sind vorstehend angegeben – mit überschüssigem *Hexen-(1)* bei 140° erbrachte nach Hochvakuum-Destillation 93% eines öligen 1:1-Addukts. Für die Isoxazolidin-Struktur **5** und gegen die *a priori* ebenfalls mögliche Aminoxid-Formel **8** sprach die katalytische Hydrierung am Nickel-Kontakt, die zu 83% des kristallinen 1-Anilino-1-phenyl-heptanol-(3) (**6**) führte. Von **8** hätte man eine Desoxydation, nicht aber die Bildung eines Aminoalkohols erwartet. Die Einheitlichkeit des Hydrogenolyse-Produkts **6** lehrte, daß – zumindest ganz bevorzugt – eines der beiden möglichen diastereomeren Isoxazolidine **5** entstanden war.



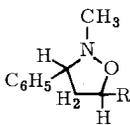
Mit Wasserstoff am frischen Palladiumkontakt erzielten wir eine Hydrogenolyse der Anilin-Gruppe aus **6**; das 1-Phenyl-heptanol-(3) (**7**) wurde mit dem Präparat unabhängiger Synthese identifiziert. Damit war die Richtung der Cycloaddition an das monosubstituierte Äthylen sichergestellt.



¹³⁾ Kinetische Versuche, vgl. I. c.³⁾; allg. Information über dipolarophile Aktivität: *R. Huisgen, Angew. Chem.* **75**, 742 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* **2**, 633 (1963).

Aus **1** und *Allylalkohol* in Toluol bei 70° erhielt man quantitativ das hochvakuumdestillierte Isoxazolidin **9**. Die Umsetzung des öligen Addukts — hinsichtlich der Konfiguration in 3- und 5-Stellung sind zwei Diastereomere vorauszusehen — mit Phenylisocyanat führte zu 64% und 12% der kristallinen stereoisomeren Phenylurethane. Die Additionsrichtung ging wieder aus der stufenweisen Hydrogenolyse von **9** über **11** zu **13** hervor. Das zu 92% anfallende 4-Phenyl-butandiol-(1.2) (**13**) wurde als Bis-phenylurethan charakterisiert und mit Perjodsäure zu Hydrozimaldehyd abgebaut.

N-Methyl-*C*-phenyl-nitron (**2**) lagerte sich bei 97° an Allylalkohol praktisch quantitativ und anscheinend sterisch einheitlich zum kristallinen Addukt **10** an; die Hydrogenolyse lieferte **12** zu 98%. Auch das 3.4-Dihydro-isochinolin-*N*-oxid (**4**) als *cis*-fixiertes Nitron nahm Allylalkohol auf und ergab das kristalline Isoxazolidin **21**. *Delpierre* und *Lamchen*¹⁴⁾ erhielten aus 5.5-Dimethyl- Δ^1 -pyrrolin-*N*-oxid ein Allylalkohol-Addukt entsprechender Orientierung.



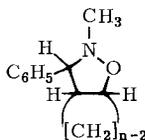
14: R = *n*-C₅H₁₁

15: R = CH₂-O-COCH₃

16: R = [CH₂]₂-CO₂CH₃

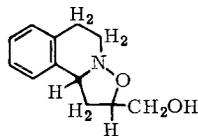
17: R = [CH₂]₃-CO₂C₂H₅

18: R = CH₂-



19: n = 5

20: n = 6



21

Tab. 1. Isoxazolidine aus Nitronen mit nicht-konjugierten Alkenen und Cycloalkenen

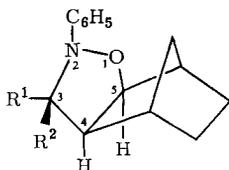
Dipolarophil	Reaktions-		Isoxazolidin	
	Zeit (Std.)	Temp.	% Ausb.	Formel
a) <i>C,N</i> -Diphenyl-nitron (1)				
Hexen-(1)	24	140°	93	5
Allylalkohol	90	70°	100	9
b) <i>N</i> -Methyl- <i>C</i> -phenyl-nitron (2)				
Hepten-(1)	24	130°	93	14
Allylalkohol	72	97°	99	10
Allylacetat	48	90°	76	15
Allylessigsäure-methylester	40	90°	98	16
Δ^{10} -Undecylensäure-äthylester	72	130°	67	17
Safrol	24	110°	97	18
Cyclopenten	39	150°	89	19
Cyclohexen	39	150°	78	20
c) 3.4-Dihydro-isochinolin- <i>N</i> -oxid (4)				
Allylalkohol	45	65–80°	75	21

¹⁴⁾ G. R. *Delpierre* und M. *Lamchen*, J. chem. Soc. [London] **1963**, 4693.

Als Vorstudie für eine kinetische Untersuchung brachten wir eine Reihe weiterer ungesättigter Verbindungen mit *N*-Methyl-*C*-phenyl-nitron zur Reaktion (Tab. 1). Möglicherweise genügen in Einzelfällen auch mildere Reaktionsbedingungen. Das Allylacetat-Addukt **15** ließ sich durch alkalische Hydrolyse konstitutionell mit **10** verknüpfen. Den Addukten weiterer monosubstituierter Äthylene ordneten wir aus Analogiegründen die Strukturen 5-substituierter Isoxazolidine (**14**, **16–18**) zu. Cyclohexen und Cyclopenten benötigten recht energische Bedingungen zur Addition an **2**; das Cyclopenten-Addukt **19** hydrierten wir unter Ringöffnung zum Aminoalkohol. Die Addition zweier cyclischer Nitrone an Cyclohexen bei 130° findet sich bereits beschrieben¹²⁾. Äthylen ließ sich bei 100° nicht an die Nitrone **1**, **2** und **4** addieren.

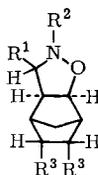
B. Winkelgespannte Cycloalkene

Norbornen vereinigte sich mit *C,N*-Diphenyl-nitron bei 100° quantitativ zu einem Adduktgemisch, das die beiden Diastereomeren **22** und **23** in nahezu gleichen Mengen



22: R¹ = H, R² = C₆H₅

23: R¹ = C₆H₅, R² = H



	R ¹	R ²	R ³
24	C ₆ H ₅	CH ₃	H
25	<i>n</i> -C ₃ H ₇	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	H
26	C ₆ H ₅	CH ₃	CO ₂ CH ₃
27	<i>n</i> -C ₃ H ₇	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	CO ₂ CH ₃

enthielt¹⁵⁾. Die NMR-Spektren (Abbild. und Tab. 2) zeigen Dubletts für die beiden Protonen in 3- und 5-Stellung*). Die fehlende Kopplung des 5-H mit dem Brückenkopfproton zeugt von der *endo*-Stellung am Norbornan-Skelett. Damit ist die erwartete *exo*-Addition des Nitrons **1** an Norbornen bewiesen. Von dem gleichen Kriterium haben wir bei der Strukturbestimmung der Norbornen-Cycloaddukte mehrerer 1,3-Dipole Gebrauch gemacht¹⁶⁾.

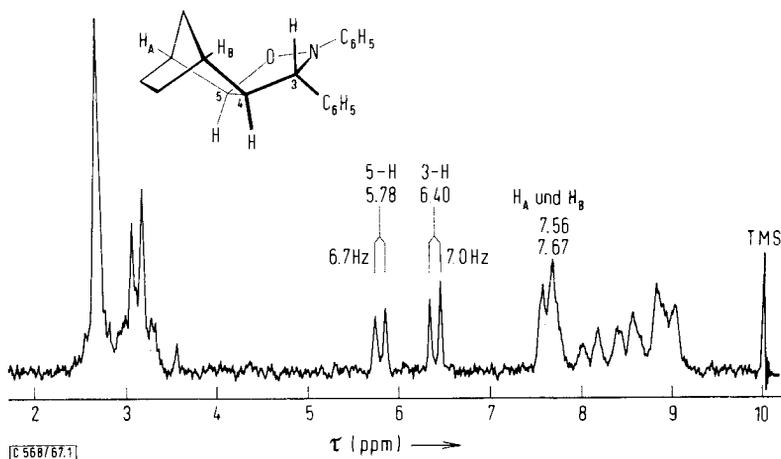
Die konfigurative Zuordnung von **22** und **23** gründet sich auf die Stärke der Kopplung zwischen 3-H und 4-H. Der größere Wert, $J = 9.3$ Hz, wird der *cis*-Kopplung zugeschrieben (**22**), der kleinere ($J = 7.0$ Hz) der *trans*-Anordnung in **23**. Der geringe Betrag ΔJ (*cis*–*trans*) = 2.3 Hz schränkt den Wert des Kriteriums etwas ein. In der Δ^2 -Isoxazolin-Reihe beobachteten wir etwas größere $\Delta J_{3,4}$ -Werte¹⁷⁾; immer galt $J_{cis} > J_{trans}$.

*) Die Stellungsbezeichnungen beziehen sich auf den Isoxazolidin-Ring.

15) Versuche von G. Wallbillich, 1958/59; Diplomarb. Univ. München 1959.

16) Phenylazid: R. Huisgen, L. Möbius, G. Müller, H. Stangl, G. Szeimies und J. M. Vernon, Chem. Ber. **98**, 3992 (1965); Azomethin-ylid: R. Huisgen, W. Scheer, G. Szeimies und H. Huber, Tetrahedron Letters [London] **1966**, 397; Diphenylnitrilimin: R. Huisgen, H. Knupfer, R. Sustmann, G. Wallbillich und V. Weberndörfer, Chem. Ber. **100**, 1580 (1967).

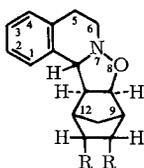
17) R. Sustmann, R. Huisgen und H. Huber, Chem. Ber. **100**, 1802 (1967).



NMR-Spektrum des Cycloaddukts **23** in CCl_4 bei 60 MHz mit Tetramethylsilan als innerem Standard

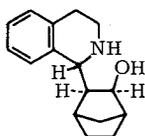
Tab. 2. NMR-Daten einiger Nitronaddukte in CCl_4 bei 60 MHz mit TMS als internem Standard. Die Stellungsbezeichnungen beziehen sich auf den Isoxazolidin-Ring

Addukt	3-H	5-H	J_{34}	J_{45}
22	τ 5.16	τ 5.75	9.3 Hz	6.5 Hz
23	6.40	5.78	7.0	6.7
28	6.17	5.87	7.5	6.5
34	7.08	5.83	7.5	6.5

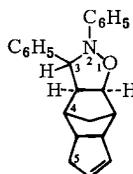


28: R = H

29: R = CO_2CH_3



30



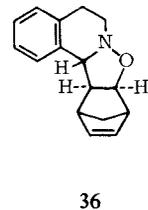
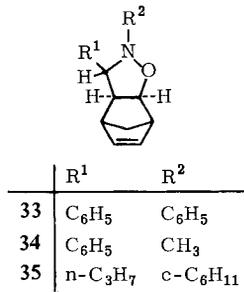
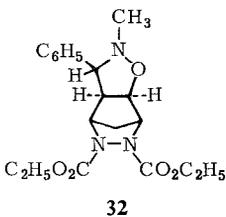
31

Die langsam kristallisierenden Norbornen-Addukte **24** und **25** des *N*-Methyl-*C*-phenyl-nitronen und *C*-Propyl-*N*-cyclohexyl-nitronen sind vermutlich konfigurativer nicht einheitlich. Dihydroisochinolin-*N*-oxid (**4**) lieferte mit Norbornen in siedendem Benzol 95% eines Adduktgemischs **28**; nur ein Isomeres isolierte man kristallin und rein. Dessen Hydrogenolyse ergab den Aminoalkohol **30**.

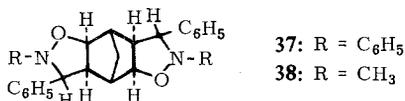
In der gleichen Weise brachten wir einige Abkömmlinge des Bicyclo[2.2.1]heptens mit Nitronen zur Reaktion (Tab. 3). Kurze Erwähnung verdienen die Nitron-Monoaddukte **33**–**36** des *Norbornadiens*. Tab. 2 enthält die NMR-Daten von **34**, die wiederum *exo*-Addition verraten und *exo*-Stellung des 3-Phenyls nahelegen. Die Lage der Doppelbindung in **31** ist ungewiß.

Tab. 3. Cycloaddukte der Nitronen an winkelgespannte Cycloalkene
(M = Monoaddukt, B = Bisaddukt)

Nitron	Reaktions- Zeit (Std.n.)	Temp.	% Ausb.	Isoxazolidin Schmp.	Formel
a) <i>Norbornen</i>					
1	5	100°	51	139.5–140.5°	22
			48	80.5–81.5°	23
2	20	98°	96	59–60°	24
3	5	100°	41	40°	25
4	5	80°	94	Isomergemisch	28
b) <i>Bicyclo[2.2.1]hepten-(2)-dicarbonsäure-(5.6)-dimethylester</i>					
2	21	112°	30	155–156°	26
3	24	85°	78	95–97°	27
4	7	93°	74	169–170°	29
c) <i>Dicyclopentadien</i>					
1	8	90°	72	168–169°; 117–118°	31
d) <i>5.6-Diaza-bicyclo[2.2.1]hepten-(2)-dicarbonsäure-(5.6)-diäthylester</i>					
2	71	80°	88	125°	32
e) <i>Norbornadien</i>					
1	8	75°	54 (M)	111°	33
			2.8 (B)	277–280°	37
2	23	100°	91 (M)	63–63.5°	34
			2.4 (B)	217–218°	38
3	24	80°	79 (M)	72–73°	35
4	56	80°	39 (M)	109–110°	36



Die Verwendung von 10 Moläquiv. Norbornadien ließ nur wenig Nitron-Bisaddukt erwarten. Die Schwerlöslichkeit bzw. Schwerflüchtigkeit erlaubte die Isolierung weniger Prozente der kondensierten Bis-isoxazolidine 37 und 38. Die relative Orientierung der Heteroringe ist unsicher.



Zur Darstellung von Isoxazolidinen aus Nitronen und olefinischen Verbindungen ist es nicht erforderlich, die 1.3-Dipole zuvor in Substanz zu bereiten. Viele alkylsubstituierte Nitronen sind zersetzlich oder schwer zu isolieren und zu reinigen. Vor-

teilhaft stellt man solche Nitrone aus den entsprechenden Hydroxylaminen und Aldehyden *in situ* in Gegenwart des Dipolarophils her, eine Arbeitsweise, der sich auch *Rogers et al.*¹²⁾ bedienen. Während die Anlagerung des *C*-Propyl-*N*-cyclohexyl-nitrons (**3**) (in Substanz eingesetzt) an *Norbornen-dicarbonsäure-(5.6)-dimethylester* 64% **27** erbrachte, gelangte man mit der *in situ*-Arbeitsweise — Butyraldehyd und *N*-Cyclohexyl-hydroxylamin in diesem Fall — gar zu 78% **27**.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir aufrichtig für die Förderung des Arbeitsprogramms. Fräulein *H. Leitermann* und *I. Brüning* gebührt Dank für geschickte Hilfe bei der Ausführung der Cycloadditionen. Die Mikroanalysen wurden von Herrn *H. Schulz* und Frau *M. Schwarz* besorgt.

Beschreibung der Versuche

Nitronen

C-*Diphenyl-nitron* (**1**)¹⁸⁾; *N*-*Methyl-C-phenyl-nitron* (**2**)¹⁹⁾; *C*-*Propyl-N-cyclohexyl-nitron* (**3**)²⁰⁾: Aus *Butyraldehyd* und *N-Cyclohexyl-hydroxylamin*²¹⁾; aus Petroläther umgelöst, farblose Kristalle mit Schmp. 49—50° (Lit.²⁰⁾: 34°).

3.4-Dihydro-isochinolin-N-oxid (**4**)²²⁾.

Hexen-(1) und Allylkohol als Dipolarophile

5-Butyl-2.3-diphenyl-isoxazolidin (**5**): 6.00 g (30.4 mMol) **1** wurden mit 20.0 ccm (161 mMol) *Hexen-(1)* im Rohr 24 Std. auf 110° und weitere 24 Std. auf 140° erhitzt. Aus der erkalteten Lösung saugte man 236 mg (2.7%) farblose Nadeln des *1-Anilino-1-phenyl-heptanol-(3)* (**6**) mit Schmp. 140—143° ab; Identifizierung durch Misch-Schmp. und IR-Vergleich. Nach Entfernen des überschüss. Dipolarophils gingen bei 110—150° (Bad)/0.001 Torr 7.93 g (93%) eines gelben viskosen Öls über; IR-Spektrum und Prüfung mit saurem 2.4-Dinitro-phenylhydrazin zeigten die Abwesenheit von **1**. Nach Redestillation bei 155—160° (Bad)/0.005 Torr wurde **5** analysiert; n_D^{20} 1.5648.

IR (Film): Aromatenbanden bei 1489 und 1600/cm; arom. CH-Wagging 694 und 753/cm.

C₁₉H₂₃NO (281.4) Ber. C 81.10 H 8.24 N 4.98 Gef. C 81.33 H 8.14 N 4.78

1-Anilino-1-phenyl-heptanol-(3) (**6**): 2.00 g (7.12 mMol) **5** in 50 ccm Äthanol wurden in Gegenwart von 0.6 g *Palladium-Kohle* (älteres, wenig aktives Präparat) mit *Wasserstoff* geschüttelt; nach 6 Tagen war die Aufnahme beendet. Der abgesaugte Katalysator wurde mit viel heißem Benzol von auskristallisiertem **6** befreit. Die vereinigten Filtrate engte man ein und versetzte mit Petroläther: 1.67 g (83%) farblose seidige Nadeln mit Schmp. 140—144°; nach Umlösen aus Aceton Schmp. 143.5—144.5°.

IR (KBr): Starke Bande bei 3270 für assoz. OH und NH; arom. CH-Wagging aufgespalten, 688, 702, 753 und 767/cm.

C₁₉H₂₅NO (283.4) Ber. C 80.52 H 8.89 N 4.94 Gef. C 80.45 H 8.59 N 5.28

Ein weiterer Hydrierungsversuch mit 1.36 g **5** in Gegenwart von *Raney-Nickel* ergab 1.09 g (80%) **6**.

¹⁸⁾ *I. Brüning, R. Grashy, H. Hauck, R. Huisgen und H. Seidl*, *Org. Syntheses* **46**, 127 (1966).

¹⁹⁾ *O. L. Brady, F. P. Dunn und R. F. Goldstein*, *J. chem. Soc. [London]* **1926**, 2386.

²⁰⁾ *H. Krimm*, *Chem. Ber.* **91**, 1057 (1958).

²¹⁾ *G. Yavon und A. L. Berton*, *Bull. Soc. chim. France* (4) **37**, 296 (1925).

²²⁾ *E. Schmitz*, *Chem. Ber.* **91**, 1488 (1958).

1-Phenyl-heptanol-(3) (**7**): Bei der Hydrierung von 562 mg (1.98 mMol) **6** in 30 ccm Essigester in Gegenwart von 0.9 g frischer 10proz. *Palladium-Kohle* war die H_2 -Aufnahme mit 59 ccm (2.36 mMol) in 15 Min. abgeschlossen. Bei 90–110° (Bad)/0.005 Torr destillierten 280 mg (74%) **7** als farblose Flüssigkeit mit n_D^{20} 1.5052. IR (Film): assoz. OH 3330/cm.

Zur Charakterisierung oxydierten wir 701 mg **7** in 5 ccm stabilem Aceton unter Rühren mit 373 mg *Chromsäure* in 0.8 ccm Wasser und 0.3 ccm konz. Schwefelsäure. Nach Aufarbeitung mit Wasser/Äther gab die Destillation bei 150–155° (Bad)/13 Torr 608 mg (88%) *1-Phenyl-heptanon-(3)* mit n_D^{20} 1.4992 und $\nu_{C=O}$ 1710/cm (IR-Film); fruchtartig riechend. Die orangefarbenen Nadeln des *1-Phenyl-heptanon-(3)-[2,4-dinitro-phenylhydrazons]* schmolzen bei 133–134.5° (Methanol/Methylenchlorid).

$C_{19}H_{22}N_4O_4$ (370.4) Ber. C 61.61 H 5.99 N 15.13 Gef. C 61.88 H 6.15 N 15.03

Unabhängige Synthese von 7: Einer aus 83.0 g (448 mMol) *Phenäthylbromid* und 12.0 g (0.5 g-Atom) *Magnesium* in 150 ccm Äther bereiteten Grignard-Lösung ließ man unter Eiskühlung langsam 32.0 g (371 mMol) *n-Valeraldehyd* in 50 ccm Äther zufließen. Nach 30 Min. Rückflußkochen zersetzte man mit Eis, gab 2n HCl hinzu und entsäuerte die abgetrennte organ. Phase mit $NaHCO_3$. Bei 120–130° (Bad)/0.01 Torr gingen 47.4 g (67%) *1-Phenyl-heptanol-(3)* mit n_D^{20} 1.5066 über; das IR-Spektrum stimmte mit dem von **7** überein. Zusätzlich wurde wie oben mit *Chromsäure* zum *1-Phenyl-heptanon-(3)* oxydiert; n_D^{20} 1.5008. Der Misch-Schmp. des *2,4-Dinitro-phenylhydrazons* sicherte die Identität mit dem Abbauprodukt von **5**.

5-Hydroxymethyl-2,3-diphenyl-isoxazolidin (**9**): 11.84 g (60 mMol) **1** erwärmte man mit 20.4 ccm (300 mMol) *Allylkohol* und 40 ccm Toluol unter Stickstoff in Gegenwart einer Spur Hydrochinon 90 Stdn. auf 70°. Bei 180° (Bad)/0.001 Torr gingen 15.25 g (100%) **9** als blaßgelbes viskoses Öl über. IR (Film): assoz. OH bei 3370/cm (breit).

2.75 g (10.8 mMol) davon kochte man in 10 ccm absol. Benzol mit 1.35 g (11.3 mMol) *Phenylisocyanat* und 3 Tropfen Triäthylamin 1 Stde.; portionsweiser Zusatz von Cyclohexan und Petroläther zur erkalteten Lösung führte zur Abscheidung von 3.17 g (79%) mit Schmp. 140–150°. Mehrfaches Umlösen aus Äthanol gab 2.56 g (64%) farblose Drusen des *Phenylurethans I*, Schmp. 153.5–155°. IR (KBr): NH 3330/cm.

$C_{23}H_{22}N_2O_3$ (374.4) Ber. C 73.78 H 5.92 N 7.48 Gef. C 74.04 H 6.22 N 7.76

Die leichter lösliche Komponente des Mutterlaugenanteils kristallisierte aus Tetrachlorkohlenstoff: 465 mg (12%) *Phenylurethan II* in farblosen, bei 114.5–115.5° schmelzenden Blättchen. IR (KBr): NH 3350/cm.

Gef. C 73.84 H 5.98 N 7.40

Weitere Derivate des *Diastereomeren I* von **9**: Mit 1.2-Äquiv. *4-Nitro-benzoylchlorid* in *Pyridin* gelangte man zu 52% blaßgelben Blättchen des *4-Nitro-benzoessäureesters*, Schmp. 164–165° (Methanol/Methylenchlorid). IR (KBr): C=O 1721, NO_2 1360, 1522/cm.

$C_{23}H_{20}N_2O_5$ (404.4) Ber. C 68.30 H 4.99 N 6.93 Gef. C 67.90 H 4.81 N 7.09

α -Naphthylurethan von **9**: Schmp. 145–145.5° (Cyclohexan).

$C_{27}H_{24}N_2O_3$ (424.5) Ber. C 76.39 H 5.70 N 6.60 Gef. C 76.24 H 5.83 N 6.55

4-Anilino-4-phenyl-butandiol-(1.2) (**11**): 2.97 g **9** (11.6 mMol *Diastereomeren-Gemisch*) in 50 ccm Äthanol nahmen in Gegenwart von *Raney-Nickel* in 22 Stdn. 1.0 Moläquiv. *Wasserstoff* auf. Das bei 150–170°/0.0005 Torr destillierte Öl (2.86 g, 96%) kristallisierte nicht; IR (Film): assoz. OH und NH 3350/cm (breit).

1.64 g rohes **11** wurden in 8 ccm *Pyridin* mit 3 Äquiv. *4-Nitro-benzoylchlorid* versetzt; nach Abklingen der exothermen Reaktion erhitzte man 5 Min. auf 100°. Das mit Wasser

abgeschiedene rote Öl erstarrte beim Anreiben. Nach Waschen mit Methanol/Aceton erhielt man 2,85 g (63%) des *4-Anilino-4-phenyl-N.O.O-tris-[4-nitro-benzoyl]-butandiols-(1.2)*; Schmp. 216–217° (Aceton).

$C_{37}H_{28}N_4O_{11}$ (704.6) Ber. C 63.06 H 4.01 N 7.95 Gef. C 63.49 H 4.14 N 7.98

4-Phenyl-butandiol-(1.2) (**13**): In Gegenwart von 10proz. *Palladium-Kohle* führte die Hydrierung des Diastereomeren-Gemischs von **9** unmittelbar unter Ablösung des Anilins zu **13**. Nach Ausschütteln des *Anilins* (Nachweis als *Benzanilid*) mit 2n HCl wurde das *Diol* i. Hochvak. destilliert.

Zur Charakterisierung setzte man 2,71 g des öligen Destillats mit *Phenylisocyanat* und etwas Triäthylamin in Benzol um; man saugte das *Bis-phenylurethan* von **13** ab und wusch mit Äther: 4,97 g (76%), Schmp. 119.5–120.5° (Benzol/Äthanol).

$C_{24}H_{24}N_2O_4$ (404.5) Ber. C 71.27 H 5.98 N 6.93 Gef. C 71.47 H 6.27 N 7.06

Perjodsäure-Abbau von **13**: 0,85 g destilliertes *Diol 13* wurden in wäbr. Äthanol gelöst und mit 1,1 g *Natriumperjodat* in 30 ccm *n* H₂SO₄ versetzt, wobei *Formaldehyd*-Geruch auftrat. Nach 3,5 Stdn. ätherte man aus, wusch die Ätherlösung und destillierte deren Rückstand bei 120–130°/11 Torr: 0,70 g blaßgelbes Öl. Dieses wurde in üblicher Weise in 0,99 g (62%) *Hydrozimaldehyd-[2,4-dinitro-phenylhydrazon]* übergeführt; aus Chloroform/Methanol orangefarbene Nadeln mit Schmp. 159,5–161,5°, in IR und Misch-Schmp. übereinstimmend mit einem authent. Präparat.

2-Methyl-5-hydroxymethyl-3-phenyl-isoxazolidin (**10**): 3,38 g (25 mMol) **2** erhitze man mit 8,5 ccm (125 mMol) *Allylalkohol* 72 Stdn. im 105°-Bad. Nach Einengen i. Vak. kristallisierte der Rückstand aus Äther; Umlösen aus Methylenchlorid/Äther ergab unter Aufarbeitung der Mutterlauge 4,77 g (99%) blaßgelbes **10** mit Schmp. 84–85°. Aus Cyclohexan farblose Kristalle mit Schmp. 86–86,5°.

$C_{11}H_{15}NO_2$ (193.2) Ber. C 68.37 H 7.82 N 7.25 Gef. C 68.74 H 8.26 N 7.36

4-Methylamino-4-phenyl-butandiol-(1.2) (**12**): 2,45 g (12,7 mMol) **10** nahmen in Gegenwart von *Raney-Nickel* in Äthanol in 3,5 Stdn. 355 ccm H₂ (1,1 Moläquivv.) auf. Der *Aminoalkohol 12* blieb auch nach Destillation bei 140–150° (Bad)/0,001 Torr ölig: 2,42 g (98%). IR (Film): assoz. OH und NH 3285 (breit); arom. CH-Wagging 697 und 759/cm.

$C_{11}H_{17}NO_2$ (195.3) Ber. C 67.66 H 8.78 N 7.17 Gef. C 67.66 H 8.74 N 6.95

2-Hydroxymethyl-1.5.6.10b-tetrahydro-2H-isoxazolol[3.2-a]isochinolin (**21**): 2,31 g **4** (15,7 mMol) und 160 mMol *Allylalkohol* erwärmte man 21 Stdn. auf 65° und 24 Stdn. auf 80°. Überschüss. Dipolarophil wurde unter 12 Torr entfernt. Der Rückstand kristallisierte spontan und wurde aus Benzol umgelöst: 2,41 g (75%), Schmp. 132–133°. IR (KBr): OH 3160 (breit); Aromatenbande bei 1600 (schwach), 1492/cm (m).

$C_{12}H_{15}NO_2$ (205.3) Ber. C 70.22 H 7.37 N 6.82 Gef. C 70.25 H 7.44 N 6.95

Weitere nicht-konjugierte Alkene

2-Methyl-5-pentyl-3-phenyl-isoxazolidin (**14**): 2,00 g (14,8 mMol) **2** wurden mit **4,00 g** (40,8 mMol) *Hepten-(1)* 24 Stdn. im Rohr auf 130° erhitzt. Das Addukt ging bei 115–120° (Bad)/0,2 Torr über: 3,20 g (93%). Nach 4maliger Hochvak.-Dest., zuletzt 110–112°/0,2 Torr, zeigte das farblose Öl n_D^{20} 1,5044.

$C_{15}H_{23}NO$ (233.3) Ber. C 77.20 H 9.94 N 6.00 Gef. C 77.30 H 9.95 N 6.09

2-Methyl-5-acetoxymethyl-3-phenyl-isoxazolidin (**15**): 3,00 g (22,2 mMol) **2** ließ man mit 10 ccm *Allylacetat* 48 Stdn. bei 90° reagieren. Bei 115° (Bad)/0,003 Torr gingen 4,00 g (76%) über; nach Redestillation farbloses Öl mit n_D^{20} 1,5182. IR (Film): C=O 1745, C–O 1238/cm.

$C_{13}H_{17}NO_3$ (235.3) Ber. C 66.36 H 7.28 N 5.95 Gef. C 67.17 H 7.40 N 5.87

Überführung in **10**: 2.35 g (10 mMol) **15** kochte man mit 1.10 g (20 mMol) *Kaliumhydroxid* in 20 ccm Methanol 2 Stdn.; nach Neutralisierung mit 2*n* HCl arbeitete man mit Wasser/Äther auf: 1.60 g (83%) *2-Methyl-5-hydroxymethyl-3-phenyl-isoxazolidin*, Schmp. 83–85° (Methylenchlorid/Petroläther); in Misch-Schmp. und IR mit **10** übereinstimmend.

3-[2-Methyl-3-phenyl-isoxazolidinyl-(5)]-propionsäure-methylester (16): Aus 3.00 g **2** (22.2 mMol) und 10 ccm *Allylessigsäure-methylester* erhielt man nach 40 Stdn. bei 90° und Destillation bei 130–135° (Bad)/0.18 Torr 5.40 g (98%) blaßgelbes Addukt. Das mehrfach redestill., farblose Öl wies n_D^{20} 1.5138 auf. IR (Film): C=O 1735, C–O 1168 und 1197; arom. CH-Wagging 699 und 755/cm.

C₁₄H₁₉NO₃ (249.3) Ber. C 67.44 H 7.68 N 5.62 Gef. C 67.31 H 7.62 N 5.63

9-[2-Methyl-3-phenyl-isoxazolidinyl-(5)]-nonansäure-äthylester (17): 20.0 mMol **2** und 10.0 g (47 mMol) *Δ¹⁰-Undecylensäure-äthylester* erhitzte man 3 Tage auf 130°. Bei 196–210° (Bad)/0.003 Torr gingen 4.65 g (67%) über; nach Redestillation n_D^{20} 1.4987.

C₂₁H₃₃NO₃ (347.5) Ber. C 72.58 H 9.57 N 4.03 Gef. C 72.72 H 9.35 N 4.42

2-Methyl-3-phenyl-5-[3.4-methylenedioxy-benzyl]-isoxazolidin (18): Nach 24stdg. Erhitzen von 22.2 mMol **2** mit 10.0 ccm (68 mMol) *Safrol* auf 110° destillierten bei 165–170° (Bad)/0.003 Torr 6.40 g (97%) blaßgelbes Addukt. Das redestillierte Analysenpräparat zeigte n_D^{20} 1.5753. IR (Film): arom. CH-Wagging 698, 753, 808 und 857/cm.

C₁₈H₁₉NO₃ (297.3) Ber. C 72.70 H 6.44 N 4.71 Gef. C 73.03 H 6.48 N 4.84

2-Methyl-3-phenyl-perhydro-cyclopent[d]isoxazol (19): 3.38 g (25.0 mMol) **2** erhitzte man mit 8.0 ccm (91 mMol) *Cyclopenten* im Rohr 39 Stdn. lang auf 150°; das Nitron **2** war verbraucht. Bei 140–150° (Bad)/10 Torr destillierten 4.54 g (89%) **19** als blaßgelbes Öl; nach erneuter Destillation n_D^{20} 1.5374.

C₁₃H₁₇NO (203.3) Ber. C 76.81 H 8.43 N 6.89 Gef. C 77.02 H 8.59 N 6.93

cis-2-[α-Methylamino-benzyl]-cyclopentanol: 2.84 g (14.0 mMol) **19** nahmen in Gegenwart von *Raney-Nickel* in Äthanol in 3 Stdn. 346 ccm H₂ (1.0 Moläquiv.) auf. Beim Destillieren bei 80–120° (Bad)/0.001 Torr gingen 2.59 g (90%) des *Aminoalkohols* über, der in der Vorlage teilweise kristallisierte. Aus Petroläther (40–80°) feine farblose Nadeln mit Schmp. 82.5 bis 83.5°. IR (KBr): assoz. OH 3370 (Schulter), freies NH 3280 (scharf), assoz. NH 3060/cm (breit).

C₁₃H₁₉NO (205.3) Ber. C 76.05 H 9.33 N 6.82 Gef. C 76.01 H 9.24 N 6.81

2-Methyl-3-phenyl-perhydro-1.2-benzisoxazol (20): 3.38 g (25.0 mMol) **2** wurden mit 20.0 ccm (200 mMol) *Cyclohexen* 39 Stdn. im Rohr auf 145–152° erhitzt. Durch Aufnehmen in Petroläther und Ausschütteln mit Wasser ließen sich 0.36 g (2.7 mMol) unumgesetztes Nitron **2** abtrennen. Die eingeeingte organische Phase ergab bei der Destillation bei 110–120° (Bad)/0.001 Torr 3.76 g (78%) **20** als blaßgelbes Öl. Das redestillierte Analysenpräparat zeigte n_D^{20} 1.5408.

C₁₄H₁₉NO (217.3) Ber. C 77.38 H 8.81 N 6.45 Gef. C 77.83 H 8.88 N 6.87

Norbornen

2.3^{endo}-Diphenyl-perhydro-4.7-methano-1.2-benzisoxazol (22) und *2.3^{exo}-Diphenyl-perhydro-4.7-methano-1.2-benzisoxazol (23)*: 1.18 g (6.0 mMol) **1** erhitzte man mit 2.00 g (21.3 mMol) *Norbornen* im Rohr unter Stickstoff 5 Stdn. auf 100°. Nach Entfernung des überschüss. *Norbornens* i. Vak. hinterblieben 1.77 g gelbes Öl. Durch fraktionierte Kristallisation aus Petroläther (40–80°) und aus Methanol (einige Prozent Wasser enthaltend) ließen sich

0.89 g (51 %) des *schwerer löslichen Isomeren* **22** mit Schmp. 137–138.5° isolieren. Nach mehrmaligem Umlösen aus Petroläther (40–80°) lag der Schmp. der farblosen, büscheligen Nadeln bei 139.5–140.5°.

C₂₀H₂₁NO (291.4) Ber. C 82.44 H 7.26 N 4.81 Gef. C 82.78 H 8.09 N 4.81

Die vereinigten Mutterlaugen, die das *leichter lösliche Diastereomere* **23** enthielten, wurden durch Säulenchromatographie (A₂O₃, Woelm, alkalifrei, Akt.-Stufe II) gereinigt. Absol. Benzol eluierte als einzige Komponente 0.84 g (48 %) **23** mit dem Rohschmp. 74–80°. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus Methanol, dem einige Prozent Wasser zugesetzt waren, schmolzen die farblosen Nadeln des Analysenpräparates bei 80.5–81.5°.

Gef. C 82.20 H 7.57 N 4.86

2-Methyl-3-phenyl-perhydro-4.7-methano-1.2-benzisoxazol (**24**): 3.38 g (25.0 mMol) **2** wurden mit 9.40 g (100 mMol) *Norbornen* in 10 ccm absol. Toluol unter Stickstoff 20 Stdn. auf 98° erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und überschüss. Dipolarophils führte die Hochvak.-Destillation bei 115–130° (Bad)/0.005 Torr zu 5.50 g (96 %) eines farblosen Öls. Nach zweimaligem Redestillieren bei 115° (Bad)/0.0005 Torr erstarrte das farblose Öl (n_D^{25} 1.5490) zu Kristallen mit Schmp. 59–60°.

C₁₅H₁₉NO (229.3) Ber. C 78.56 H 8.35 N 6.11 Gef. C 78.31 H 8.76 N 6.24

3-Propyl-2-cyclohexyl-perhydro-4.7-methano-1.2-benzisoxazol (**25**): Nach 5 Stdg. Erhitzen von 1.00 g (5.9 mMol) **3** mit 5.00 g (53 mMol) *Norbornen* auf 100° zog man das überschüss. Dipolarophil i. Hochvak. ab. Der ölige Rückstand ging bei 95–105° (Bad)/0.002 Torr über: 0.63 g (41 %). Nach nochmaliger Destillation erstarrte die flüssige Analysenprobe (n_D^{25} 1.5000) zu farblosen Kristallen mit Schmp. 40°.

C₁₇H₂₉NO (263.4) Ber. C 77.51 H 11.08 N 5.33 Gef. C 77.03 H 11.15 N 5.30

5.8a.9.10.11.12.12a.12b-Octahydro-6H-9.12-methano-[1.2]benzisoxazolo[3.2-a]isochinolin (**28**): Eine Lösung von 5.00 g (34 mMol) **4** und 16.00 g (170 mMol) *Norbornen* in 20 ccm absol. Benzol erhitzte man 5 Stdn. unter Rückfluß. Destillieren bei 140–160° (Bad)/0.01 Torr und Aufnehmen in Petroläther (40–60°) und wenig Methylchlorid lieferte zwei kristalline Fraktionen: 5.83 g (71 %) farbloses Pulver mit Schmp. 69–71° (59–71° nach Umlösen aus Petroläther) und 1.87 g (23 %) derbe Prismen vom Schmp. 60–70°. Das Schmp.-Verhalten beider Fraktionen deutet auf *Isomerengemische*. Durch mehrfaches Umkristallisieren aus Petroläther konnte ein Isomeres von **28** rein isoliert werden; Schmp. 56.5–58.5°.

C₁₆H₁₉NO (241.3) Ber. C 79.63 H 7.94 N 5.80 Gef. C 79.75 H 7.98 N 5.84

cis-2-[1.2.3.4-Tetrahydro-isochinoly(1)-]bicyclo[2.2.1]heptanol-(3) (**30**): 2.50 g (10.4 mMol) des *Isomerengemisches* **28** (Schmp. 59–71°) nahmen in Äthanol in Gegenwart von *Raney-Nickel* in 2.5 Stdn. 250 ccm H₂ (1.1 Moläquivv.) auf. Aus der vom Nickel befreiten und eingeeengten Lösung fielen beim Anreiben mit Methanol 2.05 g (81 %) **30** in derben Kristallen mit Schmp. 112–114° aus; nach Umlösen aus Methanol Schmp. unverändert. IR (KBr): OH als Schulter bei 3420, NH scharf bei 3320/cm.

C₁₆H₂₁NO (243.3) Ber. C 78.97 H 8.70 N 5.76 Gef. C 78.60 H 8.68 N 5.69

Bicyclo[2.2.1]hepten-(2)-dicarbonsäure-(5.6)-dimethylester

2-Methyl-3-phenyl-perhydro-4.7-methano-1.2-benzisoxazol-dicarbonsäure-(5.6)-dimethylester (**26**): 1.35 g (10.0 mMol) **2** und 10.5 g (50.0 mMol) *Norbornen-dicarbonsäure-(5.6)-dimethylester* erwärmte man 21 Stdn. auf 110–115° und engte anschließend i. Hochvak. ein. Der ölige Rückstand schied aus Äther/Petroläther farblose Kristalle aus, die abfiltriert und mit

warmem Äther gewaschen wurden. Unter Aufarbeitung der Mutterlaugen erhielt man 1.02 g (30%) kristallines **26**. Nach mehrmaligem Umlösen aus Methanol/Äther schmolzen die derben, farblosen Nadeln bei 155–156°.

$C_{19}H_{23}NO_5$ (345.4) Ber. C 66.07 H 6.71 N 4.06 Gef. C 65.88 H 6.55 N 4.00

3-Propyl-2-cyclohexyl-perhydro-4.7-methano-1.2-benzisoxazol-dicarbonsäure-(5.6)-dimethylester (27)

a) *Umsetzung mit isoliertem C-Propyl-N-cyclohexyl-nitron (3)*: 3.38 g (20.0 mMol) **3** und 14.7 g (70.0 mMol) *Norbornen-dicarbonsäure-(5.6)-dimethylester* wurden unter Stickstoff 24 Stdn. auf 95° erhitzt. Nach Abziehen des überschüss. Dipolarophils bei 100° (Bad)/0.005 Torr gingen bei 160° (Bad)/0.005 Torr 7.00 g eines viskosen, orangefarbenen Öls über. Die Redestillation bei 190–200° (Bad)/0.0005 Torr lieferte 5.02 g (64%) *Addukt 27*, das beim Anreiben mit Petroläther kristallisierte. Nach mehrmaligem Umlösen aus Petroläther verfilzte Nadeln mit Schmp. 95–97°.

$C_{21}H_{33}NO_5$ (379.5) Ber. C 66.46 H 8.77 N 3.69 Gef. C 66.74 H 8.99 N 3.63

b) *Umsetzung mit Nitron in situ*: 2.76 g (24.0 mMol) *N-Cyclohexyl-hydroxylamin*, 2.5 ccm (28.4 mMol) *n-Butyraldehyd* und 15.00 g (71.5 mMol) *Norbornen-dicarbonsäure-(5.6)-dimethylester* erwärmte man 24 Stdn. auf 85°. Die Hochvak.-Destillation lieferte bis 120° überschüss. Dipolarophil und bei 120–180° (Bad)/0.001 Torr 7.12 g (78%) **27**. Aus Petroläther/Methylenchlorid schieden sich 5.92 g (65%) **27** in farblosen derben Kristallen ab. Die IR-Spektren der nach a) und b) gewonnenen Präparate stimmten überein.

Gef. C 66.42 H 8.61 N 3.82

5.8a.9.10.11.12.12a.12b-Octahydro-6H-9.12-methano-[1.2]benzisoxazolo[3.2-a]isochinolin-dicarbonsäure-(10.11)-dimethylester (29): 2.55 g (17.3 mMol) **4** und 22.0 g (105 mMol) *Norbornen-dicarbonsäure-(5.6)-dimethylester* wurden unter Stickstoff 7 Stdn. auf 90–95° erhitzt. Das i. Hochvak. bei 140° vom überschüss. Dipolarophil befreite Reaktionsprodukt schied aus Äther 4.60 g (74%) **29** aus. Umlösen aus Methanol/Äther lieferte farblose Kristalle vom Schmp. 169–170°.

$C_{20}H_{23}NO_5$ (357.4) Ber. C 67.21 H 6.49 N 3.92 Gef. C 67.02 H 6.51 N 3.91

Weitere winkelgespannte Olefine

2.3-Diphenyl-3.3a.4.4a.5.7a.8.8a-octahydro-2H-4.8-methano-indeno[5.6-d]isoxazol (31): In 30.0 g (227 mMol) auf 90° erwärmtes *Dicyclopentadien* ließ man in 30 Min. eine Lösung von 3.94 g (20.0 mMol) **1** in 17 ccm *Dimethylformamid* eintropfen. Nach 8 Stdn. bei 90° zog man überschüss. *Dicyclopentadien* i. Vak. ab und nahm den Rückstand in *Aceton/Methanol* auf. Bei 0° kristallisierten 4.77 g (72%) **31**; das Schmp.-Intervall (106–122°) deutete auf ein *Isomerenmisch*, das sich durch fraktionierte Kristallisation aus *Methanol* in zwei Komponenten auftrennen ließ. Das *schwerer lösliche Isomere* kristallisierte aus *Aceton/Methanol* und schließlich aus *Aceton* allein in derben, farblosen Nadeln vom Schmp. 168 bis 169°.

$C_{23}H_{23}NO$ (329.4) Ber. C 83.85 H 7.04 N 4.25 Gef. C 83.33 H 7.09 N 4.20

Das in den Mutterlaugen angereicherte, *leichter lösliche Isomere* schied sich aus *Methanol* in farblosen Nadelchen mit Schmp. 117–118° aus.

Gef. C 83.31 H 6.95 N 4.34

2-Methyl-3-phenyl-perhydro-4.7-methano-pyridazino[4.5-d]isoxazol-dicarbonsäure-(5.6)-diäthylester (32): 2.03 g (15.0 mMol) **2** wurden mit 10.45 g (43.5 mMol) *5.6-Diaza-bicyclo[2.2.1]-*

*hepten-(2)-dicarbonsäure-(5.6)-diäthylester*²³⁾ 71 Stdn. auf 70–85° erhitzt. Bei der Destillation gingen bis 130° (Bad)/0.005 Torr überschüss. Dipolarophil und bei 190–210° (Bad)/0.005 Torr 4.93 g (88%) Addukt **32** als blaßgelbes zähes Öl über. Durch Auskochen mit Äther und Umkrystallisieren aus Cyclohexan oder Äther erhielt man farblose Kristalle mit Schmp. 125°.

C₁₉H₂₅N₃O₅ (375.4) Ber. C 60.78 H 6.71 N 11.19 Gef. C 60.85 H 6.91 N 11.13

Norbornadien

2.3-Diphenyl-2.3.3a.4.7.7a-hexahydro-4.7-methano-1.2-benzisoxazol (33) und *2.3.6.7-Tetra-phenyl-perhydro-4.8-methano-benzo[1.2-d:4.5-d']diisoxazol (37)*: Ein Gemisch von 2.96 g (15.0 mMol) **1** und 15.00 g (163 mMol) *Norbornadien* erwärmte man 8 Stdn. im 75°-Bad. Beim Einengen i. Vak. und Aufnehmen des Rückstandes in Methanol/Methylenchlorid schied sich 0.10 g (2.8%) des *Nitron-Bisaddukts 37* kristallin ab, das nach Umlösen aus Methylenchlorid/Methanol bei 277–280° (Zers.) schmolz.

C₃₃H₃₀N₂O₂ (486.6) Ber. C 81.45 H 6.21 N 5.76 Gef. C 81.43 H 6.55 N 5.69

Aus dem Filtrat kristallisierten nach Einengen und Tiefkühlen 2.35 g (54%) des *Nitron-Monoaddukts 33* aus. Das aus Methanol umgelöste Analysenpräparat schmolz bei 111°.

C₂₀H₁₉NO (289.4) Ber. C 83.01 H 6.62 N 4.84 Gef. C 83.48 H 6.59 N 4.90

2-Methyl-3-phenyl-2.3.3a.4.7.7a-hexahydro-4.7-methano-1.2-benzisoxazol (34) und *2.6-Dimethyl-3.7-diphenyl-perhydro-4.8-methano-benzo[1.2-d:4.5-d']diisoxazol (38)*: 5.40 g (40.0 Mol) **2** ließ man mit 74.00 g (804 mMol) *Norbornadien* 23 Stdn. unter Stickstoff bei 100° reagieren. Die Destillation bei 105–115° (Bad)/0.005 Torr lieferte 8.23 g (91%) blaßgelbes Öl. Aus Petroläther kamen 7.16 g derbe, farblose Kristalle, deren Schmp.-Intervall (40–61°) auf ein *Diastereomergemisch* hinwies. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Petroläther (30–60°) ließ sich ein Isomeres des *Nitron-Monoaddukts 34* rein isolieren. Schmp. 63–63.5°.

C₁₅H₁₇NO (227.3) Ber. C 79.26 H 7.54 N 6.16 Gef. C 79.56 H 7.90 N 6.10

Der Hochvak.-Destillationsrückstand wurde in Methylenchlorid/Petroläther gelöst, mit etwas Al₂O₃ aufgekocht und unter langsamer Zugabe von Petroläther eingengt. Dabei kristallisierten 0.17 g (2.4%) des *Nitron-Bisaddukts 38* mit Schmp. 207–209° aus. Umlösen aus Methylenchlorid/Petroläther erhöhte den Schmp. auf 217–218°.

C₂₃H₂₆N₂O₂ (362.4) Ber. C 76.21 H 7.23 N 7.73

Gef. C 75.92 H 7.04 N 7.79 Mol.-Gew. 366 (osmometr. in Benzol)

3-Propyl-2-cyclohexyl-2.3.3a.4.7.7a-hexahydro-4.7-methano-1.2-benzisoxazol (35): Nach 24stdg. Erhitzen von 2.70 g (16.0 mMol) **3** mit 14.7 g (160 mMol) *Norbornadien* auf 80° gingen bei 140–175° (Bad)/0.05 Torr 3.30 g (79%) *Cycloaddukt 35* über, das bei Raumtemp. durchkristallisierte. Umlösen aus Petroläther lieferte verfilzte Nadeln mit Schmp. 72–73°.

C₁₇H₂₇NO (261.4) Ber. C 78.11 H 10.41 N 5.36 Gef. C 78.04 H 10.25 N 5.40

5.8a.9.12.12a.12b-Hexahydro-6H-9.12-methano-[1.2]benzisoxazolo[3.2-a]isochinolin (36): Ein Gemisch von 3.90 g (26.5 mMol) **4** und 23.00 g (250 mMol) *Norbornadien* wurde unter Stickstoff 56 Stdn. auf 80° erwärmt und anschließend i. Hochvak. destilliert. Bei 180–210° (Bad)/0.05 Torr ging **36** als Öl über, das nach der Redestillation bei 180–190° (Bad)/0.05 Torr kristallin erstarrte: 2.50 g (39%); aus Methylenchlorid/Petroläther farblose, verfilzte Nadeln mit Schmp. 109–110°.

C₁₆H₁₇NO (239.3) Ber. C 80.30 H 7.16 N 5.85 Gef. C 80.22 H 7.12 N 5.84

²³⁾ O. Diels, J. H. Blom und W. Koll, Liebigs Ann. Chem. **443**, 242 (1925).