

Rolf Huisgen, Rudolf Grashey<sup>1)</sup>, Hans Hauck<sup>2)</sup> und Helmut Seidl<sup>3)</sup>

1.3-Dipolare Cycloadditionen, XL<sup>4)</sup>

## 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<sup>5,6)</sup> — 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<sup>7)</sup> entdeckt und wenig später korrekt formuliert wurden<sup>8)</sup>, blieben die glatt ablaufenden, synthetisch bedeutsamen 1.3-Anlagerungen an Alkene und Alkine erstaunlich lange verborgen.

Die Verallgemeinerung des Konzepts der 1.3-Dipolaren Cycloaddition<sup>9)</sup> ließ von den Azomethin-oxiden 1.3-dipolare Aktivität erwarten. Unsere 1958 begonnene Untersuchung bestätigte dies. Kurz vor unserer vorläufigen Mitteilung<sup>10)</sup> wurden zwei Beispiele einer intramolekularen Wechselwirkung eines Nitrons mit der CC-Doppelbindung beschrieben<sup>11)</sup>. Wenig später berichtete die Arbeitsgruppe von Rogers<sup>12)</sup> über die Additionen cyclischer Nitrone an Alkene, 1.3-Diene und  $\alpha,\beta$ -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.

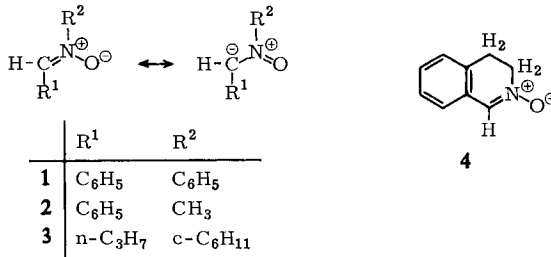
10) R. Grashey, R. Huisgen und H. Leitermann, Tetrahedron Letters [London] 12, 9 (1960).

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

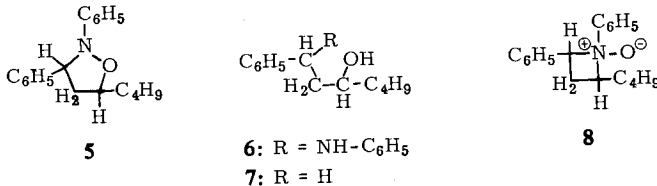
12) C. W. Brown, K. Marsden, M. A. T. Rogers, C. M. B. Tylor und R. Wright, Proc. chem. Soc. [London] 1960, 254.

## A. Gewöhnliche Alkene und Cycloalkene

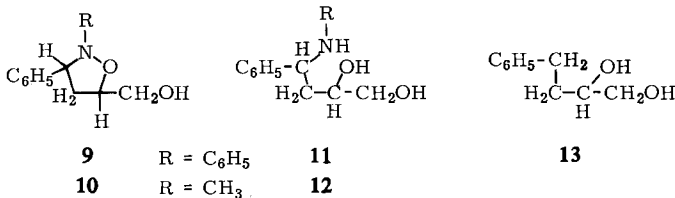
Obwohl die nicht konjugierte CC-Doppelbindung zu den reaktionsträgen Dipolarophilen gehört<sup>13)</sup>, vollzogen sich die Cycloadditionen der Nitronen meist mit sehr guter Ausbeute (Tab. 1). Erhöhte Temperatur und längere Reaktionszeiten waren erforderlich.



Die Umsetzung des *C,N*-Diphenyl-nitron (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.



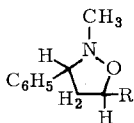
Mit Wasserstoff am frischen Palladiumkontakt erzielten wir eine Hydrogenolyse der Anilin-Gruppe aus 6; das 1-Phenyl-heptanol-(3) (7) wurde mit dem Präparat unabhängiger Synthese identifiziert. Damit war die Richtung der Cycloaddition an das monosubstituierte Äthylen sichergestellt.



<sup>13)</sup> Kinetische Versuche, vgl. I. c.<sup>3)</sup>; 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 Hydrozimtaldehyd 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*<sup>14)</sup> erhielten aus 5.5-Dimethyl- $\Delta^1$ -pyrrolin-*N*-oxid ein Allylalkohol-Addukt entsprechender Orientierung.



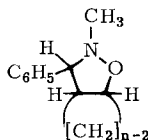
**14:** R = *n*-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>

**15:** R = CH<sub>2</sub>-O-COCH<sub>3</sub>

**16:** R = [CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>

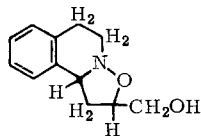
**17:** R = [CH<sub>2</sub>]<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

**18:** R = CH<sub>2</sub>-



**19:** n = 5

**20:** n = 6



**21**

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

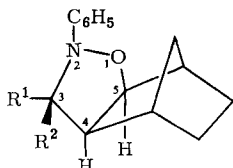
Dipolarophil	Reaktions-		Isoxazolidin	
	Zeit (Std.)	Temp.	% Ausb.	Formel
a) <i>C,N</i> -Diphenyl-nitron ( <b>1</b> )				
Hexen-(1)	24	140°	93	<b>5</b>
Allylalkohol	90	70°	100	<b>9</b>
b) <i>N</i> -Methyl- <i>C</i> -phenyl-nitron ( <b>2</b> )				
Hepten-(1)	24	130°	93	<b>14</b>
Allylalkohol	72	97°	99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

<sup>14)</sup> 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 beschrieben<sup>12)</sup>. Äthylen ließ sich bei 100° nicht an die Nitrone **1**, **2** und **4** addieren.

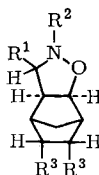
## B. Winkelgespannte Cycloalkene

*Norboren* 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:** R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

**23:** R<sup>1</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>2</sup> = H



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

enthielt<sup>15)</sup>. 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 Nitrone **1** an Norbornen bewiesen. Von dem gleichen Kriterium haben wir bei der Strukturbestimmung der Norbornen-Cycloaddukte mehrerer 1,3-Dipole Gebrauch gemacht<sup>16)</sup>.

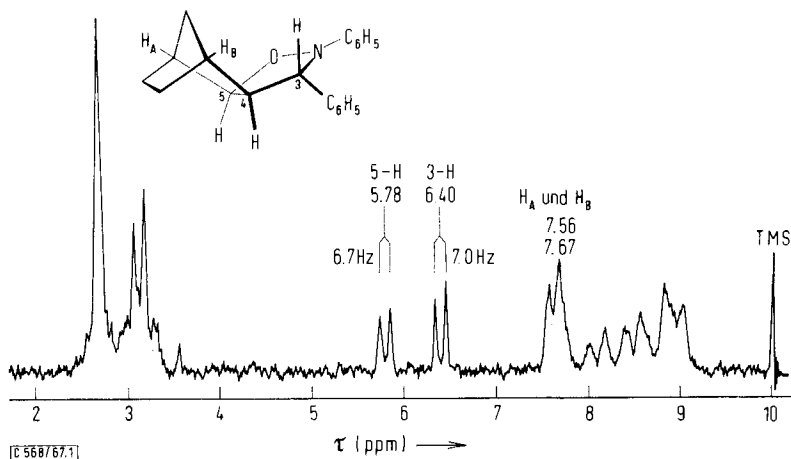
Die konfigurative Zuordnung von **22** und **23** gründet sich auf die Stärke der Kopplung zwischen 3-H und 4-H. Der größere Wert,  $J = 9.3$  Hz, wird der *cis*-Kopplung zugeschrieben (**22**), der kleinere ( $J = 7.0$  Hz) der *trans*-Anordnung in **23**. Der geringe Betrag  $\Delta J$  (*cis*–*trans*) = 2.3 Hz schränkt den Wert des Kriteriums etwas ein. In der  $\Delta^2$ -Isoxazolin-Reihe beobachteten wir etwas größere  $\Delta J_{3,4}$ -Werte<sup>17)</sup>; 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).

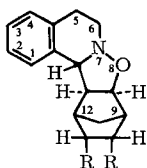
17) R. Sustmann, R. Huisgen und H. Huber, Chem. Ber. **100**, 1802 (1967).



NMR-Spektrum des Cycloaddukts **23** in  $\text{CCl}_4$  bei 60 MHz mit Tetramethylsilan als innerem Standard

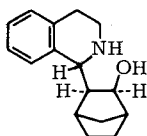
Tab. 2. NMR-Daten einiger Nitronaddukte in  $\text{CCl}_4$  bei 60 MHz mit TMS als internem Standard. Die Stellungsbezeichnungen beziehen sich auf den Isoxazolidin-Ring

Addukt	3-H	5-H	$J_{34}$	$J_{45}$
<b>22</b>	$\tau$ 5.16	$\tau$ 5.75	9.3 Hz	6.5 Hz
<b>23</b>	6.40	5.78	7.0	6.7
<b>28</b>	6.17	5.87	7.5	6.5
<b>34</b>	7.08	5.83	7.5	6.5

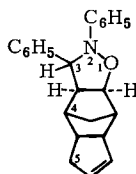


**28:** R = H

**29:** R =  $\text{CO}_2\text{CH}_3$



**30**



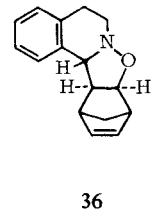
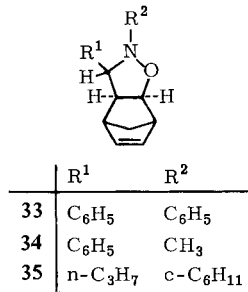
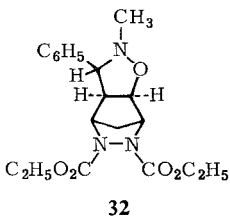
**31**

Die langsam kristallisierenden Norbornen-Addukte **24** und **25** des *N*-Methyl-*C*-phenyl-nitrons und *C*-Propyl-*N*-cyclohexyl-nitrons 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**.

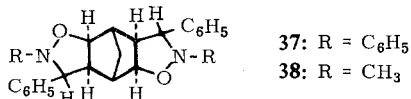
In der gleichen Weise brachten wir einige Abkömmlinge des Bicyclo[2.2.1]heptens mit Nitronen zur Reaktion (Tab. 3). Kurze Erwähnung verdienen die Nitron-Monoaddukte **33**–**36** des *Norbornadiens*. Tab. 2 enthält die NMR-Daten von **34**, die wiederum *exo*-Addition verraten und *exo*-Stellung des 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.*<sup>12)</sup> 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**)<sup>18)</sup>; *N*-*Methyl-C-phenyl-nitron* (**2**)<sup>19)</sup>; *C*-*Propyl-N-cyclohexyl-nitron* (**3**)<sup>20)</sup>: Aus *Butyraldehyd* und *N-Cyclohexyl-hydroxylamin*<sup>21)</sup>; aus Petroläther umgelöst, farblose Kristalle mit Schmp. 49—50° (Lit.<sup>20)</sup>: 34°).

*3.4-Dihydro-isochinolin-N-oxid* (**4**)<sup>22)</sup>.

### Hexen-(1) und Allylalkohol 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 Stdn. auf 110° und weitere 24 Stdn. 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.

C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>NO (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.

C<sub>19</sub>H<sub>25</sub>NO (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**.

<sup>18)</sup> *I. Brüning, R. Grashey, H. Hauck, R. Huisgen und H. Seidl*, *Org. Syntheses* **46**, 127 (1966).

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

<sup>20)</sup> *H. Krimm*, *Chem. Ber.* **91**, 1057 (1958).

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

<sup>22)</sup> *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 zuffießen. 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) *Allylalkohol* 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

*$\alpha$ -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* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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 H<sub>2</sub> (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.

C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>3</sub> (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) *Δ<sup>10</sup>-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.

C<sub>21</sub>H<sub>33</sub>NO<sub>3</sub> (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.

C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>3</sub> (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.

C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>NO (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 H<sub>2</sub> (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).

C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>NO (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.

C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>NO (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<sup>endo</sup>-Diphenyl-perhydro-4.7-methano-1.2-benzisoxazol (22)* und *2.3<sup>exo</sup>-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°.

C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>NO (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 (A<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 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°.

C<sub>15</sub>H<sub>19</sub>NO (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°.

C<sub>17</sub>H<sub>29</sub>NO (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°.

C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>NO (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 H<sub>2</sub> (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.

C<sub>16</sub>H<sub>21</sub>NO (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*<sup>23)</sup> 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°.

C<sub>19</sub>H<sub>25</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub> (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.

C<sub>33</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (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°.

C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>NO (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°.

C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>NO (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 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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°.

C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (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°.

C<sub>17</sub>H<sub>27</sub>NO (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 erstarre: 2.50 g (39%); aus Methylenchlorid/Petroläther farblose, verfilzte Nadeln mit Schmp. 109–110°.

C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>NO (239.3) Ber. C 80.30 H 7.16 N 5.85 Gef. C 80.22 H 7.12 N 5.84

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