

Rolf Huisgen, Hans Hauck¹⁾, Helmut Seidl und Monika Burger

1.3-Dipolare Cycloadditionen, L²⁾

Charakterisierung ungesättigter Verbindungen als Acyl-nitron-Addukte

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 4. September 1968)

■
N-Phenyl-*C*-benzoyl- und *N*-Phenyl-*C*-[4-nitro-benzoyl]-nitron vereinigen sich rasch und in der Orientierung eindeutig mit olefinisch-ungesättigten Verbindungen zu kristallinen 1.3-Cycloaddukten; α . β -ungesättigte Carbonester, Ketone und Nitrile reagieren besonders glatt. 2-Phenyl-isatogen ist zur analytischen Charakterisierung von CC-Doppelbindungen weniger bequem.

■
Die physikalischen Methoden haben eine Revolution in der Analyse organischer Verbindungen ausgelöst. Nichtsdestoweniger bleibt das Bedürfnis bestehen, Stoffklassen einfach und zuverlässig in kristallinen Derivaten zu charakterisieren. Bei der Entwicklung der 1.3-Dipolaren Cycloaddition haben wir auch diesen Aspekt beachtet. Viele 1.3-Dipole treten leicht mit olefinisch-ungesättigten Verbindungen zu wohldefinierten Addukten zusammen. Zwar wurde davon gelegentlich Gebrauch gemacht, um einen Naturstoff als 1.3-Addukt der Röntgenstrukturanalyse zuzuführen³⁾; hinderlich war bisher das häufige Auftreten strukturisomerer Addukte aus unsymmetrisch polysubstituierten Äthylenen.

Bei den *Azomethin-oxiden* (Nitronen) beobachteten wir eine besonders hohe Selektivität bezüglich der Additionsrichtung; die orientierenden Kräfte sind so stark, daß die bisher ausgeführten Cycloadditionen an bindungsunsymmetrische Äthylen-Derivate nie konstitutionsisomere Addukte erbrachten²⁾.

Die vorstehende kinetische Studie zeigte, daß sich *N*-Phenyl-*C*-benzoyl-nitron 110mal rascher an Crotonsäureester anlagert als *C*.*N*-Diphenyl-nitron²⁾. In den *C*-Acyl-nitron-Addukten ungesättigter Verbindungen vereinigen sich hohe Bildungsgeschwindigkeit, ausgeprägte Richtungsspezifität der Addition, große Kristallisationstendenz und bequeme Charakterisierbarkeit durch Schmelzpunkt und Spektren. Die Haltbarkeit des Reagens ist ebenso gewährleistet wie die Entfernung des Reagensüberschusses. Offenkettige *C*-Acyl-nitron sind den cyclischen, die in den Isatogenen vorliegen, überlegen.

¹⁾ Aus der Dissertat. *H. Hauck*, Univ. München 1963, und Versuche 1964.

²⁾ IL. Mitteil.: *R. Huisgen, H. Seidl und I. Brünig*, Chem. Ber. **102**, 1102 (1969), vorstehend.

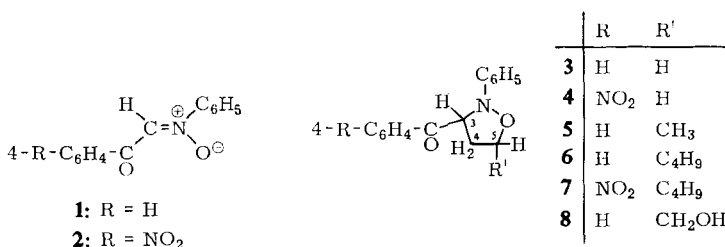
³⁾ *K. K. Cheung, D. Melville, K. H. Overton, J. M. Robertson und G. A. Sin*, J. chem. Soc. [London] **B** 1966, 853.

Wenngleich die analytische Verwendung hier im Vordergrund steht, erscheint es möglich, daß bisherige Versuche, Bis-nitrone zum Aufbau von Makromolekülen zu verwenden⁴⁾, mit den reaktiveren *C*-Aroyl-nitronen erfolgreicher sind.

A. Addition der *C*-Aroyl-nitrone an nichtkonjugierte und arylkonjugierte Alkene

Kröhnke und Börner⁵⁾ erhielten *N*-Aryl-*C*-aroyl-nitrone aus Phenacyl-pyridinium-salzen mit Nitroso-aromaten. Auf die saure Spaltung solcher *C*-Aroyl-nitrone gründete Kröhnke eine elegante Synthese von Aldehyden und Ketonen⁶⁾. Die Fähigkeit der *C*-Aroyl-nitrone, mit Olefinen Cycloaddukte zu liefern, blieb unbekannt.

Neben dem Grundkörper **1** haben wir das Nitro-Derivat **2** verwendet; die Kondensation des [4-Nitro-phenacyl]-pyridinium-bromids mit Nitrosobenzol erbrachte 99% *N*-Phenyl-*C*-[4-nitro-benzoyl]-nitron (**2**).



Schon bei Raumtemperatur nahmen **1** und **2** in Benzol Äthylen auf zu 79 bzw. 90% der kristallinen Addukte **3** und **4**. Die Additionsgeschwindigkeiten von **1** und **2** sind größenordnungsmäßig gleich. Bei *N*-Methyl-*C*-phenyl- oder *C,N*-Diphenyl-nitron gelang auch bei 100° die Anlagerung des Äthylens nicht⁷⁾. Analog entstanden aus Propylen und **1** 99% des Addukts **5**, welches laut NMR-Spektrum die Methylgruppe in der Isoxazolidin-5-Stellung trägt. Der 3-ständige Wasserstoff koppelt mit den beiden 4-H mit *J* = 6.5 und 8.0 Hz; sein Doppeldublett erscheint bei τ 4.96. Unter dem Einfluß der Benzoylgruppe ist der τ-Wert des 3-H in den Aroyl-nitron-Addukten niedriger als der des 5-H, das dem Ringsauerstoff benachbart ist. Die umgekehrte Additionsrichtung des Propylens hätte für das 3-H ein Dublett erwarten lassen.

Für die Vereinigung von **1** mit überschüssigem Hexen-(1) in Chloroform genügte 1 Stde., um 93% des farblosen Addukts **6** zu geben. Das Hexen-(1)-Addukt von **2** (Tab. 1) ist — wie die anderen 3-Nitrobenzoyl-isoxazolidine — gelb.

Eine analytische Verwendung der *C*-Aroyl-nitrone macht es wünschenswert, mit Reagenzüberschuß zu arbeiten und letzteren anschließend zu entfernen. Wir ließen 8 mMol **1** mit 4 mMol der ungesättigten Verbindung in 10–20 ccm Benzol oder Methylenchlorid reagieren, banden dann den **1**-Überschuß an Acrylsäure (hohe dipolarophile Aktivität) und schüttelten die überschüssige Acrylsäure und ihr **1**-Addukt mit verdünnter Natronlauge aus (Arbeitsweise B der Tab. 1–3). Die Addukte des Hexens-(1) und des *Allylalkohols* isolierte man so in 76- bzw. 84proz. Ausbeute.

⁴⁾ G. Manecke und J. Klawitter, Makromolekulare Chem. **108**, 292 (1967).

⁵⁾ F. Kröhnke und E. Börner, Ber. dtsh. chem. Ges. **69**, 2006 (1936).

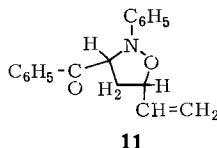
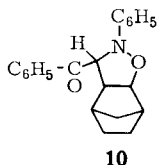
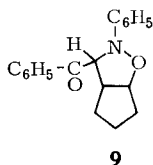
⁶⁾ Übersicht: F. Kröhnke, Angew. Chem. **65**, 605, 612 (1953).

⁷⁾ R. Huisgen, R. Grashey, H. Hauck und H. Seidl, Chem. Ber. **101**, 2043 (1968).

Die meisten Cycloadditionen der Tab. 1 und 2 wurden nur einmal ausgeführt. Eine weitere Optimierung der Bedingungen ist möglich. Dies gilt insbesondere für die Addukte des *Cyclopentens* und *Norbornens*. Bei höheralkylierten Äthylenen, die keine konjugierten Gruppen tragen, wird die Anwendungsgrenze erreicht.

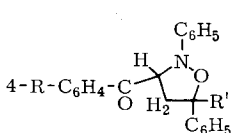
Tab. 1. C-Aroyl-nitron-Addukte nichtkonjugierter Alkene. Arbeitsweise A: Überschüssiger Dipolarophil in Chloroform oder Benzol; B: Überschüssiges Nitron in Benzol oder Methylenchlorid

Nitron	Dipolarophil	Arbeitsweise, Zeit und Temp.	% Ausb.	Schmp.	Formel
1	Äthylen	A, 8 Stdn. 20°	79	95–96°	3
2	Äthylen	A, 8 Stdn. 20°	90	122–123°	4
1	Propylen	A, 18 Stdn. 20°	99	140–141°	5
1	Hexen-(1)	A, 1 Stde. 20°	93	143–143.5°	6
1	Hexen-(1)	B, 1 Stde. 20°	76	143–143.5°	6
2	Hexen-(1)	A, 48 Stdn. 20°	82	104–105°	7
1	Allylkohol	B, 24 Stdn. 20°	84	126–127°	8
1	Cyclopenten	A, 3 Stdn. 62°	49	153–154°	9
1	Norbornen	1 : 1, 15 Stdn. 20°	35	154.5–155.5°	10

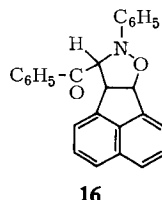
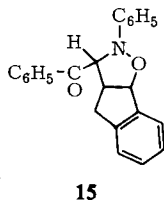


Die Steigerung der dipolarophilen Aktivität der CC-Doppelbindung durch Konjugation ist bekannt⁸⁾ und wurde durch kinetische Messungen²⁾ für das Nitron-System bestätigt. *Butadien* vereinigte sich mit **1** quantitativ zum einheitlichen Addukt **11**. Das bei hohem Feld auftretende 2-Protonen-Multipllett muß auf das 4-Methylen zurückgehen und beweist die Orientierung. Von der Möglichkeit, Diastereomere bezüglich der Konfiguration in 3- und 5-Stellung zu bilden, wird offensichtlich nicht Gebrauch gemacht.

Die Umsetzung von **1** mit *Styrol* zum Addukt **12** vollzog sich unter Selbsterwärmung; das gelbe 2-Addukt des Styrols fiel zu 99% an (Tab. 2). Die Reaktivität des *Indens* und *Acenaphthylens* scheint die des Cyclopentens zu übertreffen.



	R	R'
12	H	H
13	NO ₂	H
14	H	CH ₃



⁸⁾ R. Huisgen, *Angew. Chem.* **75**, 742 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* **2**, 633 (1963).

Tab. 2. C-Aroyl-nitron-Addukte des Butadiens und arylkonjugierter Olefine; Arbeitsweisen wie Tab. 1

Nitron	Dipolarophil	Arbeitsweise, Zeit, Temp.	% Ausb.	Schmp.	Formel
1	Butadien	A, 20 Stdn. 20°	100	121—122°	11
1	Styrol	A, 30 Min. 20°	73	174.5—175.5°	12
2	Styrol	A, 24 Stdn. 20°	99	178—179°	13
1	α -Methyl-styrol	A, 5 Min. 100°	85	124.5—125.5°	14
1	Inden	B, 9.5 Stdn. 40°	74	166—167°	15
1	Acenaphthylen	B, 2 Stdn. 50°	71	147—148°	16

B. Anlagerung der C-Aroyl-nitrone an α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen und Nitrile

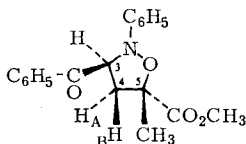
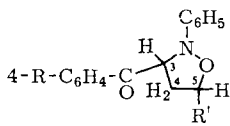
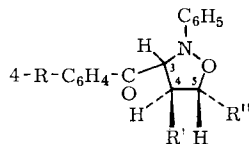
N-Methyl-*C*-phenyl-nitron addiert sich 32mal rascher an Acrylsäureester als an Styrol²⁾. Dieser Vorrang der α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen als Dipolarophile trat auch bei den Nitronen **1** und **2** auf (Tab. 3).

Schon nach 15 Min. bei 20° wurde das Addukt **18** aus **1** und *Methyl-acrylat* quantitativ isoliert. Die etwas zurückbleibende Ausbeute bei der Arbeitsweise B (überschüssiges Nitron **1**) geht möglicherweise auf eine beginnende Esterhydrolyse von **18** beim Ausschütteln mit Lauge zurück. Bei *Acrylnitril* war die Arbeitsweise B sogar überlegen.

Tab. 3. C-Aroyl-nitron-Addukte α,β -ungesättigter Carbonylverbindungen und Nitrile; Arbeitsweisen wie Tab. 1

Nitron	Dipolarophil	Arbeitsweise, Zeit, Temp.	% Ausb.	Schmp.	Formel
1	Acrylsäure	A, 2 Stdn. 20°	76	144—145° (Zers.)	17
1	Acrylsäure-methylester	A, 15 Min. 20°	100	121—122.5°	18
1	Acrylsäure-methylester	B, 1 Stde. 20°	76	121—122.5°	18
2	Acrylsäure-methylester	A, 10 Min. 20°	100	149—150°	19
1	Acrylnitril	A, 1 Stde. 20°	78	145—146°	20
1	Acrylnitril	B, 1 Stde. 20°	85	145—146°	20
2	Acrylnitril	A, 1 Stde. 20°	75	141—142°	21
1	Methacrylsäure-methylester	A, 10 Min. 20°	96	140—141.5°	22
1	Methacrylsäure-methylester	B, 1 Stde. 20°	82	140—141.5°	22
1	Crotonsäure-methylester	A, 3 Stdn. 100°	92	90.5—92°	23
1	Fumarsäure-dimethylester	1:1, 1 Stde. 20°	70	95—96°	26
2	Fumarsäure-dimethylester	1:1, 1 Stde. 20°	89	115—116°	24
1	Maleinsäure-dimethylester	B, 4 Tage 20°	99	100—101°	27
1	<i>N</i> -Phenyl-maleinimid	B, 14 Stdn. 20°	92	183—184°	28
1	<i>trans</i> -Dibenzoyläthylen	B, 24 Stdn. 20°	85	158—159°	25

Aus der exothermen Reaktion von **1** mit *Methacrylsäure-methylester* ging schon nach 10 Min. ein Kristallbrei hervor, aus 96% **22** bestehend. Die Schwerlöslichkeit des Addukts verrät hier, daß vielleicht die Reaktionszeiten bei den Versuchen der Tab. 3 häufig zu reichlich bemessen waren.

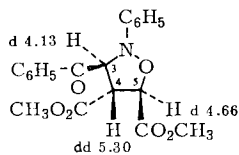
**22**

	R	R'
17	H	CO ₂ H
18	H	CO ₂ CH ₃
19	NO ₂	CO ₂ CH ₃
20	H	CN
21	NO ₂	CN

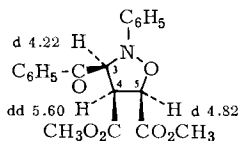
	R	R'	R''
23	H	CO ₂ CH ₃	CH ₃
24	NO ₂	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃
25	H	CO-C ₆ H ₅	CO-C ₆ H ₅

Die Konfiguration **22** läßt sich aus dem NMR-Spektrum (CDCl₃) herleiten. Das Doppeldublett bei τ 4.76 für das 3-H beweist die Additionsrichtung; von den beiden Kopplungskonstanten ordnen wir die größere (8.4 Hz) der *cis*-, die kleinere (6.5 Hz) der *trans*-Beziehung zu. Die Doppeldubletts der beiden 4-H erscheinen separiert bei τ 6.74 und 7.33. Ein großes Material über Substituenteneinflüsse auf chemische Verschiebungen in 5gliedrigen Heterocyclen⁹⁾ läßt keinen Zweifel daran, daß das bei höherem Feld auftretende Signal dem zur Methylgruppe *cis*-vicinalen 4-H_B zukommt. Neben $J_{\text{gem}} = 12.7$ Hz treten nun im Doppeldublett von 4-H_B bei τ 7.33 noch $J_{34}(\text{trans}) = 6.5$ Hz und in demjenigen von 4-H_A bei τ 6.74 noch $J_{34}(\text{cis}) = 8.4$ Hz auf. Das legt die *trans*-Stellung von 3-Benzoyl und 5-Carbonestergruppe nahe.

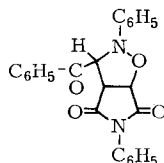
Bei den Cycloadditionen des *N*-Methyl-*C*-phenyl- und *C,N*-Diphenyl-nitrons beobachteten wir eine Umkehr der Additionsrichtung beim Übergang von Acrylsäure zu Crotonsäureester¹⁰⁾. Auch im 1-Addukt des *Methyl-crotonats*, zu 92% erhalten, muß im Gegensatz zu **18** und **22** ein Isoxazolidin-4-carbonester gemäß **23** vorliegen. Im NMR-Spektrum (CDCl₃) findet man das Dublett des 3-H unter dem Einfluß der benachbarten Estergruppe bei so tiefem τ -Wert wie 4.23; das Doppeldublett des 4-H tritt gar bei höherem Feld (τ 6.05) auf als das Multipllett des 5-ständigen Wasserstoffs (τ 5.58).



$$J_{34} = 1.8, J_{45} = 5.0 \text{ Hz}$$

26

$$J_{34} = 6.1, J_{45} = 8.0 \text{ Hz}$$

27**28**

Den früheren Beispielen für *cis*-stereospezifische Nitron-Additionen an Fumarsäure- und Maleinsäureester¹¹⁾ gesellen sich neue hinzu. Aus **1** und *Dimethyl-fumarat* im 1:1-Verhältnis in Chloroform isolierte man 70% **26**. Nach längerer Reaktion mit *Dimethyl-maleinat* bei Raumtemperatur ließen sich 99% **27** fassen. Die NMR-Daten

⁹⁾ R. Sustmann, R. Huisgen und H. Huber, Chem. Ber. **100**, 1802 (1967).

¹⁰⁾ R. Huisgen, H. Hauck, R. Grashey und H. Seidl, Chem. Ber. **101**, 2568 (1968).

¹¹⁾ R. Huisgen, H. Hauck, R. Grashey und H. Seidl, Chem. Ber. **102**, 736 (1969).

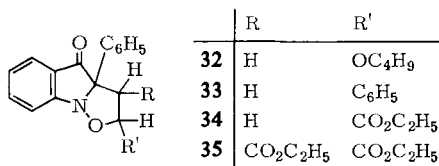
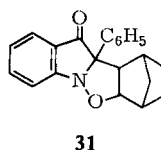
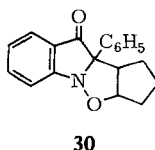
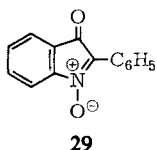
(CDCl₃), oben in die Formelbilder eingetragen, befinden sich mit den Strukturen **26** und **27** im Einklang. Die Kopplungskonstanten erlauben keine andere Zuordnung bezüglich der drei Asymmetriezentren. Daß in der *all-cis*-Verbindung **27** die chemischen Verschiebungen aller drei Ringprotonen bei höherem Feld erscheinen als bei **26**, entspricht der Erwartung, da die *cis*-vicinale Carbonester- bzw. Benzoylgruppe stärker nach niedrigen τ -Werten verschiebt als die *trans*-vicinalen Gruppen.

Die Einheitlichkeit des Maleinsäureester-Addukts **27** bezüglich der relativen Konfiguration in 3- und 4-Stellung — im Gegensatz zum Maleinsäureester-Addukt des 3,4-Dihydro-isochinolin-*N*-oxids¹¹⁾ — ist bemerkenswert. Beim Fumarsäureester-Addukt **26** können wir über die Einheitlichkeit nichts aussagen, da unter nicht optimalen Bedingungen nur 70% isoliert wurden.

Bei den Addukten **24**, **25** und **28**, alle in hoher Ausbeute auftretend, wurde auf die Konfigurationsermittlung verzichtet. Aus Äthylentetracarbonsäureester und 3,3-Dimethyl-acrylsäureester erhielten wir keine 1-Addukte.

C. 2-Phenyl-isatogen

Die von *Baeyer*¹²⁾ entdeckten und von *Pfeiffer*¹³⁾ korrekt formulierten Isatogene enthalten ein cyclisches Acyl-nitron-System. *Noland* und *Jones*¹⁴⁾ beschrieben Cycloaddukte des 2-Phenyl-isatogens (**29**) mit Acrylnitril und Nitroäthylen, die sich unter Basenkatalyse umlagerten; mit Tetracyanäthylen reagierte **29** undurchsichtig unter Bildung von 2-Phenyl-chinazolon-(4)¹⁵⁾.



Tab. 4. Cycloaddukte aus 2-Phenyl-isatogen (**29**) und olefinisch-ungesättigten Verbindungen

Dipolarophil	Zeit, Temp.	%Ausb.	Schmp.	Formel
Cyclopenten	40 Stdn. 80°	65	118–119.5°	30
Norbornen	42 Stdn. 80°	81	128–129.5°	31
Butylvinyläther	21 Stdn. 90°	42	105–106°	32
Styrol	15 Stdn. 90°	81	151.5–152.5°	33
Acrylsäure-äthylester	4 Stdn. 99°	93	108.5–109.5°	34
Fumarsäure-diäthylester	39 Stdn. 90°	86	127.5–129°	35

¹²⁾ *A. Baeyer*, Ber. dtsh. chem. Ges. **15**, 50, 775 (1882).

¹³⁾ *P. Pfeiffer*, Liebigs Ann. Chem. **411**, 72 (1916).

¹⁴⁾ *W. E. Noland* und *D. A. Jones*, Chem. and Ind. **1962**, 363.

¹⁵⁾ *W. E. Noland* und *D. A. Jones*, J. org. Chemistry **27**, 342 (1962).

Wir bereiteten kursorisch einige Addukte des 2-Phenyl-isatogens (Tab. 4), ohne allerdings deren Konstitution zu sichern. Die Formelvorschläge **30**–**35** gründen sich auf die bei anderen Nitronen gefundenen Orientierungsregeln. Das 2-Phenyl-isatogen steht in der Additions geschwindigkeit hinter den offenkettigen C-Acyl-nitronen zurück; zumeist wurden aber befriedigende Ausbeuten an kristallinen Produkten erzielt.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir für die Förderung des Forschungsprogramms. Herr *H. Schulz* und Frau *M. Schwarz* führten dankenswerterweise die Mikroanalysen aus. Herrn *H. Huber* schulden wir für die spektralen Messungen Dank.

Beschreibung der Versuche

C-Acyl-nitron

N-Phenyl-C-benzoyl-nitron (**1**): Die Vorschrift von *Kröhnke* und *Börner*⁵⁾ wurde folgendermaßen präzisiert, um Ausbeute-Schwankungen zu vermeiden. Die unter gelindem Erwärmen bereiteten Lösungen von 18.0 g (64.8 mMol) *Phenacyl-pyridinium-bromid* in 60 ccm Wasser und von 6.90 g (64.5 mMol) *Nitrosobenzol* in 300 ccm Äthanol wurden eiskalt vereinigt und mit Eis/Kochsalz auf -5 bis -8° gekühlt. Unter kräftigem Rühren ließ man in 20 Min. 62 ccm 0.951 *n* NaOH (59 mMol) zufließen, am Ende pH 6.5. Die Farbe schlug von Grün über Hellgelb nach Gelborange um; nach 10 Min. begann die Abscheidung von **1**. Man saugte ab, wusch mit Wasser und trocknete i. Vak. über Calciumchlorid: 11.0 g (76%) mit Schmp. $106-107^\circ$; aus Äthanol gelbe Tafeln, Schmp. $107-108^\circ$ (Lit.⁵⁾: $109-110^\circ$). Das Präparat ist monatelang im Kühlschrank haltbar.

IR (KBr): C=O 1643, C=N 1576; eine starke Bande bei 1237 liegt im Bereich, der für die NO-Schwingung der Nitronen charakteristisch sein soll¹⁶⁾; arom. CH-Wagging 681, 696, 745/cm.

N-Phenyl-C-[4-nitro-benzoyl]-nitron (**2**): Wie oben rührte man in die auf -8° gekühlte Lösung von 21.0 g (65.0 mMol) [4-Nitro-phenacyl]-pyridinium-bromid¹⁷⁾ und 63.4 mMol *Nitrosobenzol*, unbeschadet eines Niederschlags, 60.0 mMol 0.9 *n* NaOH ein. Während weiterer 30 Min. setzte man unter Rühren 250 ccm Eiswasser zu. Nach Waschen mit 50proz. Äthanol erhielt man 17.0 g (99%) gelbes, bei $122-123^\circ$ schmelzendes **2**; der Schmp. änderte sich beim Umlösen aus Benzol nicht mehr.

IR (KBr): C=O 1658, NO₂ 1343 und 1511, N \rightarrow O 1226, C–NO₂ 711; arom. CH-Wagging des C₆H₅; 692, 755, 766; auch die des disubstit. Kerns ist verdoppelt: 855, 863/cm.

C₁₄H₁₀N₂O₄ (270.2) Ber. C 62.22 H 3.73 N 10.37 Gef. C 62.34 H 3.81 N 10.13

2-Phenyl-isatogen (**29**)¹⁸⁾.

N-Phenyl-C-aryol-nitron und Olefine

2-Phenyl-3-benzoyl-isoxazolidin (**3**): 1.12 g (4.98 mMol) **1** löste man in 200 ccm Benzol und 5 ccm Chloroform und schüttelte in der Hydrierbirne bei Raumtemp. unter Äthylen-Atmosphäre; nach 8 Stdn. war die Aufnahme mit 1.1 Moläquiv. abgeschlossen. Der beim Abziehen des Solvens i. Vak. verbleibende Kristallkuchen wurde mit Benzol/Petroläther digeriert: 996 mg (79%) mit Schmp. $90-95^\circ$. Aus Benzol/Cyclohexan blaßgelbe seidige Nadeln, Schmp. $95-96^\circ$.

IR (KBr): C=O 1693/cm.

¹⁶⁾ P. A. S. Smith und J. E. Rosenbaum, J. Amer. chem. Soc. **84**, 1197 (1962).

¹⁷⁾ F. Kröhnke und W. Heffe, Ber. dtsh. chem. Ges. **70**, 864 (1937).

¹⁸⁾ F. Kröhnke und I. Vogt, Chem. Ber. **85**, 376 (1952).

NMR (CDCl₃)¹⁹⁾: 3-H dd τ 4.89 mit $J_{34(cis)} = 8.0$ und $J_{34(trans)} = 4.1$ Hz; 4-H₂ m 6.9–7.9; 5-H₂ m 5.7–6.2.

C₁₆H₁₅NO₂ (253.3) Ber. C 75.87 H 5.97 N 5.53 Gef. C 76.06 H 6.11 N 5.70

2-Phenyl-3-[4-nitro-benzoyl]-isoxazolidin (4): 1.00 g (3.70 mMol) **2** lösten sich beim Schütteln in 150 ccm äthylen-gesättigtem Benzol. Nach 8.5 Stdn. waren 83 ccm Äthylen (1.0 Mol-äquiv.) absorbiert. Aufarbeitung wie oben gab aus Methylenchlorid/Petroläther 992 mg (90%), Schmp. 119.5–120.5°. Zweimal aus gleichem Mittel umgelöst, schmolzen die orange-farbenen glänzenden Blättchen bei 122–123°.

IR (KBr): C=O 1692; NO₂ 1343, 1526; C–NO₂ 760/cm.

C₁₆H₁₄N₂O₄ (298.3) Ber. C 64.42 H 4.73 N 9.39 Gef. C 64.23 H 4.80 N 9.38

5-Methyl-2-phenyl-3-benzoyl-isoxazolidin (5): Beim 18stdg. Schütteln von 1.13 g (5.0 mMol) **1** in 150 ccm Benzol wurden 125 ccm Propylen (5.5 mMol) absorbiert. Man erhielt wie oben 1.09 g mit Schmp. 136–137° und 0.23 g mit Schmp. 129–131°, zusammen 99%. Aus Petroläther/Methylenchlorid farblose seidige Nadeln, Schmp. 140–141°.

IR (KBr): C=O 1691; Aromatenbanden wie bei allen 1-Addukten mittelstark 1490, 1584 und 1601/cm.

NMR (CDCl₃, vgl. S. 1118)¹⁹⁾: CH₃ d τ 8.61 mit $J = 6.0$ Hz; 5-H m 5.5–6.1, 4-H m 7.3–7.8.

C₁₇H₁₇NO₂ (267.3) Ber. C 76.38 H 6.41 N 5.24 Gef. C 76.33 H 6.36 N 5.54

5-Butyl-2-phenyl-3-benzoyl-isoxazolidin (6)

Arbeitsweise A: Man löste 1.15 g (5.1 mMol) **1** in 5 ccm Chloroform und 6.3 ccm (50 mMol) Hexen-(1) unter kurzem Erwärmen und bewahrte bei Raumtemp. auf. Nach 1 Stde. saugte man 1.24 g farblose Nadeln mit Schmp. 137–138° ab; aus der Mutterlauge weitere 0.23 g, zusammen 93%. Nach Umlösen aus Methanol/Methylenchlorid Schmp. 143–143.5°.

IR (KBr): C=O 1692/cm.

C₂₀H₂₃NO₂ (309.4) Ber. C 77.64 H 7.49 N 4.53 Gef. C 77.71 H 7.39 N 4.65

Arbeitsweise B: Beim Schütteln der Lösung von 337 mg (4.01 mMol) Hexen-(1) in 15 ccm wasserfreiem Benzol mit 1.80 g (8.0 mMol) **1** blieb etwas Nitron ungelöst. Man bewahrte 1 Stde. bei Raumtemp. im Dunkeln unter gelegentl. Umschütteln auf und setzte dann 384 mg (5.3 mMol) Acrylsäure zu. Nach weiteren 2 Stdn. bei Raumtemp. brachte man etwas Acrylsäure-Addukt durch Zusatz von 10 ccm Methylenchlorid in Lösung, schüttelte im Scheidetrichter mit 12 ccm 0.5 n NaOH aus, wusch mit Wasser, trocknete über Natriumsulfat und engte bis 30° (Badtemp.) i. Vak. ein. Der braune Rückstand kristallisierte langsam aus Methanol: 941 mg (76%) mit Schmp. 138–139° (IR, Mischprobe nach Umlösen).

5-Butyl-2-phenyl-3-[4-nitro-benzoyl]-isoxazolidin (7): Mit Arbeitsweise A nach 48 Stdn. 82% gelbe Kristalle, Schmp. 104–105° (Methanol/Methylenchlorid).

IR (KBr): C=O 1685, NO₂ 1345 und 1526/cm.

C₂₀H₂₂N₂O₄ (354.4) Ber. C 67.78 H 6.26 N 7.91 Gef. C 67.21 H 6.10 N 7.93

5-Hydroxymethyl-2-phenyl-3-benzoyl-isoxazolidin (8): Nach Methode B setzte man 232 mg (4.00 mMol) Allylalkohol in 15 ccm Benzol mit 8.0 mMol **1** 24 Stdn. bei 20° unter gelegentl. Umschütteln um. Vom zum Teil abgeschiedenen Addukt entnahm man Impfmateriale, entfernte dann den 1-Überschuß wie oben beschrieben; Zusatz von Methylenchlorid sorgte für homogene Phase. Aus Benzol/Petroläther 955 mg (84%) farblose Kristalle, die nach 2maligem Umlösen aus Benzol/Methylenchlorid bei 126–127° schmolzen.

¹⁹⁾ Alle NMR-Spektren wurden mit dem Varian A-60 unter Verwendung von Tetramethylsilan als innerem Standard aufgenommen. Der Auswertung nach τ und J wurde die erste Ordnung zugrunde gelegt, wenn nicht anders erwähnt.

IR (KBr): O—H assoz. (breit) 3330, C=O 1685, C—O und OH-Deform. 1053, 1252; arom. CH-Wagging 690, 748/cm.

C₁₇H₁₇NO₃ (283.3) Ber. C 72.06 H 6.05 N 4.94 Gef. C 72.06 H 5.90 N 5.18

2-Phenyl-3-benzoyl-perhydro-2H-cyclopent[d]isoxazol (9): 5.00 mMol **1** kochte man mit 9.0 ccm (102 mMol) *Cyclopenten* und 10 ccm Chloroform 3 Stdn. unter Rückfluß. Nach Einengen i. Vak. isolierte man aus Methanol 690 mg (49%); der Mutterlaugen-Anteil zersetzte sich beim Versuch der Hochvak.-Destillation. Aus Methanol nahezu farblose Nadeln, Schmp. 153—154°. IR (KBr): C=O 1682/cm.

C₁₉H₁₉NO₂ (293.4) Ber. C 77.79 H 6.53 N 4.77 Gef. C 78.13 H 6.48 N 4.87

2-Phenyl-3-benzoyl-perhydro-4.7-methano-1.2-benzisoxazol (10): 1.13 g (5.0 mMol) **1** und 472 mg (5.0 mMol) *Norbornen* reagierten in 5 ccm Chloroform 15 Stdn. bei Raumtemp.; aus Methanol 558 mg (35%) hellgelbe derbe Prismen; Schmp. 154.5—155.5°.

C₂₁H₂₁NO₂ (319.4) Ber. C 78.97 H 6.63 N 4.39 Gef. C 79.30 H 6.65 N 4.66

5-Vinyl-2-phenyl-3-benzoyl-isoxazolidin (11): Man schüttelte 5.00 mMol **1** mit an *Butadien* gesättigtem Benzol bei Raumtemp.; nach 20 Stdn. wurde i. Vak. eingedampft. Man digerierte mit Petroläther und erhielt in 2 Fraktionen 1.41 g (100%) mit Schmp. 117—118°. Aus Petroläther/Methylenchlorid farblose verfilzte Nadeln, Schmp. 121—122°.

IR (KBr): C=O 1686; Vinyl-CH-Wagging 925 und 992; arom. CH-Wagging 692, 705, 748/cm.

NMR (CDCl₃): Die Signale der 3- und 5-ständigen Ringprotonen und der Vinylprotonen sind ineinander geschachtelt; die Integration zeigt 5 H an, separiert von den beiden 4-H m τ 7.20—7.55.

C₁₈H₁₇NO₂ (279.3) Ber. C 77.39 H 6.13 N 5.01 Gef. C 77.23 H 6.10 N 5.00

2.5-Diphenyl-3-benzoyl-isoxazolidin (12): Beim Übergießen von 4.98 mMol **1** mit 5.8 ccm *Styrol* setzte schwach exotherme Reaktion ein. Nach 15 Min. begann **12** zu kristallisieren, bevor das Nitron **1** ganz gelöst war. Man schüttelte, versetzte mit Cyclohexan und saugte nach weiteren 15 Min. ab: 1.19 g (73%) mit Schmp. 171—173°. Aus Methylenchlorid/Cyclohexan farblose, verfilzte, bei 174.5—175.5° schmelzende Nadeln.

IR (KBr): C=O 1687, doppelte arom. CH-Wagging bei 697, 705, 748, 755/cm.

C₂₂H₁₉NO₂ (329.4) Ber. C 80.22 H 5.81 N 4.25 Gef. C 79.86 H 5.72 N 4.47

2.5-Diphenyl-3-[4-nitro-benzoyl]-isoxazolidin (13): Aus 4.48 mMol **2** in überschüss. *Styrol* 1.65 g (99%) feine gelbe Nadeln mit Schmp. 166—167°. Nach Umlösen aus Acetonitril schmolz das schwerlösliche Addukt bei 178—179°.

C₂₂H₁₈N₂O₄ (374.4) Ber. C 70.58 H 4.85 N 7.48 Gef. C 70.71 H 4.98 N 7.59

5-Methyl-2.5-diphenyl-3-benzoyl-isoxazolidin (14): 5.02 mMol **1** wurden mit 12 ccm *α-Methylstyrol* 5 Min. auf dem Dampfbad bis zur klaren gelben Lösung erhitzt. Nach 10 Stdn. bei Raumtemp. entfernte man i. Vak. überschüss. Dipolarophil bis 40° Badtemp.; aus Methanol in 2 Fraktionen 1.46 g (85%) mit Schmp. 108—109°. Der höhere Schmp. 124.5—125.5° nach Umkristallisieren aus Methylenchlorid/Methanol legte nahe, daß das Rohprodukt ein zweites Diastereomeres enthielt.

C₂₃H₂₁NO₂ (343.4) Ber. C 80.44 H 6.16 N 4.08 Gef. C 80.17 H 6.33 N 3.96

2-Phenyl-3-benzoyl-3.3a.4.8b-tetrahydro-2H-indeno[2.1-d]isoxazol (15): 465 mg (4.00 mMol) *Inden* wurden nach Arbeitsweise B 9.5 Stdn. bei 40° und 40 Stdn. bei 20° mit 8.0 mMol **1** in 15 ccm Benzol umgesetzt und lieferten aus Cyclohexan 1.01 g (74%) gelbe Kristalle, Schmp. 166—167° (Methylenchlorid/Cyclohexan). IR (KBr): C=O 1680/cm. Ein zweiter gleichartiger Versuch mit 21 Stdn. bei 20° gab nur 28% **15**.

C₂₃H₁₉NO₂ (341.4) Ber. C 80.91 H 5.61 N 4.10 Gef. C 80.82 H 5.79 N 4.14

8-Phenyl-9-benzoyl-6b.8.9.9a-tetrahydro-acenaphth[1.2-d]isoxazol (16): 609 mg (4.00 mMol) *Acenaphthylen* wurden analog nach B in 2 Stdn. bei 50° und 18 Stdn. bei 20° in 1.07 g (71%) Addukt übergeführt, Schmp. 147–148° (Methylenchlorid/Benzol). In einem zweiten Versuch mit 16 Stdn. bei 20° erhielt man 45% 16.

IR (KBr): C=O 1685; CH-Wagging der Phenyle 678, 692, 758 und des Naphthalin-Teils 789/cm.

C₂₆H₁₉NO₂ (377.4) Ber. C 82.74 H 5.07 N 3.71 Gef. C 82.84 H 5.40 N 3.40

N-Phenyl-C-aroyl-nitrone und α,β-ungesättigte Carbonylverbindungen und Nitrile

2-Phenyl-3-benzoyl-isoxazolidin-carbonsäure-(5) (17): 2.50 mMol **1** setzte man mit 7.5 mMol *Acrylsäure* in 15 ccm Benzol 2 Stdn. bei Raumtemp. im Dunkeln um und isolierte aus Äther 561 mg (76%) mit Zers.-P. 124–125°. Nach mehrfachem Umlösen aus Cyclohexan/Aceton stieg der Zers.-P. auf 144–145°; möglicherweise ist das Rohprodukt konfiguratv nicht einheitlich.

IR (KBr): C=O 1721 (Carboxyl), 1685 (Keton); C—O 1257/cm.

C₁₇H₁₅NO₄ (297.3) Ber. C 68.67 H 5.08 N 4.71 Gef. C 69.01 H 5.11 N 4.71

Methylester 18: 5.02 mMol **1** lösten sich schwach exotherm in 100 mMol *Acrylsäure-methylester*. Nach 15 Min. zog man den Esterüberschuß unter 12 Torr ab und verrieb den kristallinen Rückstand mit Methanol; unter Aufarbeitung der Mutterlauge 1.56 g (100%) blaßgelbes Addukt mit Schmp. 116–117°. Aus Methanol umgelöst, farblose Nadeln vom Schmp. 121–122.5°.

IR (KBr): C=O 1745 (Ester), 1682 (Keton); C—O 1226; arom. CH-Wagging 692, 747/cm.

C₁₈H₁₇NO₄ (311.3) Ber. C 69.44 H 5.50 N 4.50 Gef. C 69.31 H 5.42 N 4.64

2-Phenyl-3-[4-nitro-benzoyl]-isoxazolidin-carbonsäure-(5)-methylester (19): Bedingungen s. Tab. 3; aus 2.70 mMol **2** 970 mg (100%) gelbe Kristalle, Schmp. 149–150°.

IR (KBr): C=O 1754 (Ester), 1705 (Keton); NO₂ 1347, 1522; C—O 1216/cm.

C₁₈H₁₆N₂O₆ (356.3) Ber. C 60.67 H 4.53 N 7.86 Gef. C 60.60 H 4.72 N 8.06

2-Phenyl-3-benzoyl-5-cyan-isoxazolidin (20): 4.94 mMol **1** lösten sich exotherm in 5.8 ccm (87 mMol) *Acrylnitril* und 5 ccm Chloroform; aus Benzol/Petroläther 1.07 g (78%) mit Schmp. 133–134°. Das Analysenpräparat schmolz bei 145–146°. Der gleiche Unterschied zwischen Roh- und Rein-Schmp. trat auch beim Versuch mit Methode B auf, wobei 4.00 mMol *Acrylnitril* 85% **20** gaben.

IR (KBr): C≡N 2230 sehr schwach, wie häufig bei benachbarter Sauerstoff-Funktion^{20,21}; C=O 1692/cm.

C₁₇H₁₄N₂O₂ (278.3) Ber. C 73.36 H 5.07 N 10.07 Gef. C 73.41 H 5.00 N 10.17

2-Phenyl-3-[4-nitro-benzoyl]-5-cyan-isoxazolidin (21): Aus 4.48 mMol **2** und 90 mMol *Acrylnitril* 1.08 g (75%); aus Benzol/Petroläther Schmp. 141–142°. Möglicherweise enthielt die zweite Fraktion des Rohprodukts Stereoisomeres.

IR (KBr): C≡N 2220 (eben sichtbar), C=O 1696/cm.

C₁₇H₁₃N₃O₄ (323.3) Ber. C 63.15 H 4.05 N 13.00 Gef. C 63.43 H 4.24 N 12.73

5-Methyl-2-phenyl-3-benzoyl-isoxazolidin-carbonsäure-(5)-methylester (22): Beim Schütteln von 4.98 mMol **1** mit 10 ccm *Methacrylsäure-methylester* kristallisierte schon nach 2 Min. das Addukt aus; nach 10 Min. setzte man etwas Methanol zu, saugte 1.30 g mit Schmp. 139–140°

²⁰ R. E. Kitson und N. E. Griffith, *Analytic. Chem.* **24**, 334 (1952).

²¹ R. Huisgen und E. Laschtuvka, *Chem. Ber.* **93**, 65 (1960).

ab, aus der Mutterlauge weitere 0.25 g, zusammen 96%. Aus Methylenchlorid/Methanol kamen hellgelbe seidige Nadeln vom Schmp. 140–141.5°. Bei Arbeitsweise B aus 4.00 mMol *Methacrylsäureester* in 10 ccm Benzol in 1 Stde. wie üblich 1.06 g (82%) Addukt.

IR (KBr): C=O 1728, 1741 (Esterbande, aufgespalten), 1683/cm (Keton).

NMR (CDCl₃, vgl. S. 1121): Die chemischen Verschiebungen der Methylenprotonen in 4-Stellung wurden ermittelt wie bei einem AB-Spektrum, von dem jede Linie durch das 3-H aufgespalten ist. C—CH₃ s τ 8.34, O—CH₃ s 6.50.

C₁₉H₁₉NO₄ (325.4) Ber. C 70.14 H 5.89 N 4.31 Gef. C 70.16 H 5.85 N 4.48

5-Methyl-2-phenyl-3-benzoyl-isoxazolidin-carbonsäure-(4)-methylester (**23**): 10.0 mMol **1** lösten sich in 10 ccm (94 mMol) *Methyl-crotonat* im 100°-Bad unter Stickstoff in 30 Min.; nach 3 Stdn. befreite man vom Dipolarophil und isolierte aus Methanol 3.00 g (92%) farblose derbe Kristalle, deren Schmp. nur wenig unter dem des Analysenpräparats (90.5–92°, aus Methanol) lag.

IR (KBr): C=O 1724 (Ester), 1681/cm (Keton).

NMR (CDCl₃): Die Zuordnung gemäß S. 1121 ist zwangsläufig; 3-H d τ 4.23 mit $J_{34} = 3.3$ Hz; 4-H dd 6.05 mit $J_{34} = 3.3$ und $J_{45} = 7.5$ Hz; 5-H Doppelquadruplett bei 5.58 mit $J = 7.5$ und 6.0 Hz; 5-CH₃ d 8.50 mit $J = 6.0$ Hz; O—CH₃ s 6.46. Vermutlich sind 3-Benzoyl und 4-Methoxycarbonyl *trans*-ständig.

C₁₉H₁₉NO₄ (325.4) Ber. C 70.14 H 5.89 N 4.31 Gef. C 70.30 H 6.12 N 3.99

2-Phenyl-3-[4-nitro-benzoyl]-isoxazolidin-dicarbonsäure-(4r.5t)-dimethylester (**24**): 4.48 mMol **2** und 792 mg (5.50 mMol) *Dimethyl-fumarat* in 10 ccm Chloroform ergaben in 1 Stde. 1.65 g (89%) mit Schmp. 114.5–115.5°. Zweimal. Umlösen aus Methylenchlorid/Methanol erhöhte den Schmp. der gelben seidigen Nadeln um 0.5°.

IR (KBr): C=O 1733, 1754 (2 Estergruppen), 1695 (Keton); NO₂ 1343 und 1520/cm.

C₂₀H₁₈N₂O₈ (414.4) Ber. C 57.97 H 4.38 N 6.76 Gef. C 58.10 H 4.43 N 6.94

2-Phenyl-3.4.5-tribenzoyl-isoxazolidin (**25**): 944 mg (4.00 mMol) *trans*-Dibenzoyläthylen setzte man mit 8.0 mMol **1** in 20 ccm Benzol 24 Stdn. bei 20° nach Arbeitsweise B um zu 1.56 g (85%) mit Schmp. 144–145°. Aus Benzol/Cyclohexan blaßgelbe Kristalle, Schmp. 158–159°.

IR (KBr): C=O ≈ 1676/cm (breit).

C₃₀H₂₃NO₄ (461.5) Ber. C 78.07 H 5.02 N 3.04 Gef. C 77.81 H 4.95 N 3.30

2-Phenyl-3r-benzoyl-isoxazolidin-dicarbonsäure-(4r.5c)-dimethylester (**26**): 5.20 mMol **1** und 821 mg (5.7 mMol) *Fumarsäure-dimethylester* wurden in 5 ccm Chloroform unter kurzem Erwärmen gelöst und 1 Stde. bei Raumtemp. aufbewahrt. Aus Methanol 1.35 g (70%) farblose Prismen mit Schmp. 95–96°.

IR (KBr): 1745, 1727 (2 Estergruppen), 1691/cm (Keton).

NMR (CDCl₃): Die in der Formel **26** (S. 1121) getroffene Zuordnung des 3-H und 5-H ist nicht sicher dem Spektrum zu entnehmen, sondern ergibt sich erst aus der Gesamtbetrachtung aller vorliegenden 3-Benzoyl-isoxazolidin-Spektren; 2 O—CH₃ s τ 6.06, 6.38.

C₂₀H₁₉NO₆ (369.4) Ber. C 65.03 H 5.19 N 3.79 Gef. C 65.04 H 5.38 N 3.69

2-Phenyl-3r-benzoyl-isoxazolidin-dicarbonsäure-(4c.5c)-dimethylester (**27**): Nach Arbeitsweise B überführte man 576 mg (4.00 mMol) *Maleinsäure-dimethylester* mit 8.0 mMol **1** in 15 ccm Benzol in 4 Tagen bei Raumtemp. in 1.46 g (99%) mit Schmp. 96–97°. Aus Methanol blaßgelbe derbe, bei 100–101° schmelzende Kristalle.

IR (KBr): C=O 1736 (Ester), 1775/cm (Keton).

NMR (CDCl₃): Vgl. S. 1121; 2 O—CH₃ s τ 6.28 und 6.33.

C₂₀H₁₉NO₆ (369.4) Ber. C 65.03 H 5.19 N 3.79 Gef. C 65.07 H 5.25 N 3.88

2-Phenyl-3-benzoyl-isoxazolidin-dicarbonsäure-(4r,5c)-N-phenylimid (28): Aus 692 mg (4.00 mMol) *N-Phenyl-maleinimid* und 8.0 mMol **1** in 20 ccm Methylenchlorid in 14 Stdn. bei 20° gelangte man nach Arbeitsweise B zu 1.47 g (92%) mit Schmp. 174–175°. Nach 2maligem Umlösen aus Methylenchlorid/Cyclohexan farblos, Schmp. 183–184°.

IR (KBr): C=O 1719 (stark), 1780 (schwach) für Diacylimid; 1687/cm (Keton).

C₂₄H₁₈N₂O₄ (398.4) Ber. C 72.35 H 4.55 N 7.03 Gef. C 72.26 H 4.49 N 6.80

Cycloaddukte des 2-Phenyl-isatogens

4-Oxo-3b-phenyl-2.3.3a.3b.4.10a-hexahydro-1H-cyclopent[4.5]isoxazolo[2.3-a]indol (30): 1.00 g (4.48 mMol) **29** erhitzte man mit 20 ccm *Cyclopenten* im Einschlußrohr 40 Stdn. auf 80°. Das hellbraune Gemisch wurde filtriert und mit Methylenchlorid ausgewaschen. Das eingeeigte Filtrat kristallisierte aus Methanol/Äther: 854 mg (65%) mit Schmp. 116–117°. Mehrfach aus Methylenchlorid/Methanol umgelöst, schmolzen die blaßgelben Blättchen bei 118–119.5°.

IR (KBr): C=O 1708/cm.

C₁₉H₁₇NO₂ (291.3) Ber. C 78.33 H 5.88 N 4.81 Gef. C 77.97 H 5.85 N 5.08

5-Oxo-4b-phenyl-1.4-methano-1.2.3.4.4a.4b.5.11a-octahydro-1.2-benzisoxazolo[2.3-a]indol (31): 42 stdg. Rückflußkochen von 500 mg (2.24 mMol) **29** mit 1.02 g (10.8 mMol) *Norbornen* in 5 ccm Benzol führte zu einer gelben Lösung, die bis 70° (Bad) i. Hochvak. eingedampft wurde. Das hellbraune Harz kristallisierte aus Methanol/Äther und gab beim Umlösen aus diesem Mittel 573 mg (81%) farblose Blättchen, Schmp. 128–129.5°.

IR (KBr): C=O 1717; Aromatenbande bei 1602 wie bei allen **29**-Addukten relativ breit, die bei 1492 schwach; arom. CH-Wagging 698, 758/cm.

C₂₁H₁₉NO₂ (317.4) Ber. C 79.47 H 6.03 N 4.41 Gef. C 79.40 H 6.20 N 4.54

2-Butyloxy-4-oxo-3a-phenyl-2.3.3a.4-tetrahydro-isoxazolo[2.3-a]indol (32): 2.26 mMol **29** erhitzte man mit 10 ccm *Butylvinyläther* 21 Stdn. im 90°-Bad, engte i. Vak. ein, destillierte 2 mal i. Hochvak. und erhielt bei 150° (Bad)/0.005 Torr 772 mg gelbes Öl, aus dem mit Petroläther 306 mg (42%) kristallisierten; farblose Nadeln, Schmp. 105–106° (Petroläther).

IR (KBr): C=O 1725, C–O 1096/cm.

C₂₀H₂₁NO₃ (323.4) Ber. C 74.28 H 6.55 N 4.33 Gef. C 74.49 H 6.58 N 4.50

4-Oxo-2.3a-diphenyl-2.3.3a.4-tetrahydro-isoxazolo[2.3-a]indol (33): 2.22 mMol **29** wurden in 10 ccm *Styrol* (mit Hydrochinon stabilisiert) 15 Stdn. im 90°-Bad erhitzt. Nach Abziehen des überschüss. Dipolarophils kamen aus Methanol 591 mg (81%) vom Schmp. 148–150°. Aus Methylenchlorid/Methanol seidige, bei 151.5–152.5° schmelzende Nadeln.

C₂₂H₁₇NO₂ (327.4) Ber. C 80.71 H 5.23 N 4.28 Gef. C 80.99 H 5.46 N 4.24

4-Oxo-3a-phenyl-2.3.3a.4-tetrahydro-isoxazolo[2.3-a]indol-carbonsäure-(2)-äthylester (34): Nach 4 stdg. Kochen von 2.24 mMol **29** in 10 ccm *Acrylsäure-äthylester* entfernte man Flüchtiges bis 80° (Bad) i. Hochvak.; aus dem gelben Harz kristallisierten mit Methanol 673 mg (93%) mit Schmp. 88–105°. Nach Umlösen aus dem gleichen Solvens farblose Blättchen mit Schmp. 108.5–109.5°.

IR (KBr): C=O 1728/cm (breit).

C₁₉H₁₇NO₄ (323.3) Ber. C 70.57 H 5.30 N 4.33 Gef. C 70.84 H 5.40 N 4.45

4-Oxo-3a-phenyl-2.3.3a.4-tetrahydro-isoxazolo[2.3-a]indol-dicarbonsäure-(2r,3t)-diäthylester (35): Nach 39 stdg. Erhitzen von 2.24 mMol **29** mit 5.0 ccm *Fumarsäure-diäthylester* auf 90° zog man den Dipolarophil-Überschuß bis 100° (Bad)/0.001 Torr ab und isolierte aus dem Rückstand mit Methanol 759 mg (86%) farblose derbe Kristalle; Schmp. 127.5–129° (Methanol).

IR (KBr): C=O 1758, 1738 (2 Estergruppen), 1710/cm (Keton).

C₂₂H₂₁NO₆ (395.4) Ber. C 66.82 H 5.35 N 3.54 Gef. C 66.98 H 5.39 N 3.70 [420/68]