

Rolf Huisgen, Reiner Sustmann¹⁾ und Karlheinz Bunge²⁾

1.3-Dipolare Cycloadditionen, 65³⁾

Zur Frage der primären 1.1-Addition bei den Cycloadditionen der Nitrilium- und Diazonium-betaine⁴⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität, D 8 München 2, Karlstraße 23

(Eingegangen am 23. November 1971)

■
Eine Carben- bzw. Azen-Grenzformel für die Nitrilium- und Diazoniumbetaine (1.3-Dipole mit Doppelbindung in der Sextett-Schreibweise) läßt eine 1.1-Cycloaddition als einleitenden Schritt der 1.3-Dipolaren Cycloaddition denkbar erscheinen. Die Cyclopropan- bzw. Aziridin-Derivate, die dabei als Zwischenstufen der Cycloadditionen des Benzonitril-[4-nitro-benzylids], des Phenyl Diazomethans und des 4-Nitro-phenylazids an Styrol zu erwarten wären, werden synthetisiert und untersucht. Die 3-gliedrigen Ringe sind *nicht* Primärstufen der zu 5-gliedrigen Heterocyclen führenden Cycloadditionen.

1.3-Dipolar Cycloadditions, 65³⁾

The Question of a Primary 1.1-Addition for the Cycloadditions of Nitrilium and Diazonium Betaines

Among the resonance forms of nitrilium and diazonium betaines (1.3-dipoles with a double bond in the sextet formula) a carbene or azene structure, respectively, occurs which makes a 1.1-cycloaddition as a primary step of the 1.3-dipolar cycloaddition conceivable. The cyclopropane and aziridine derivatives, which are the conjectured intermediates in the reactions of styrene with benzonitrile 4-nitrobenzylide, phenyldiazomethane and 4-nitrophenyl azide, have been synthesized and investigated. The 3-membered rings are not primary products of the cycloadditions leading to 5-membered heterocycles.

A. 1.1- versus 1.3-Cycloaddition

„1.3-Dipole“ sind zwitterionische Verbindungen, die 1.3-Cycloadditionen unter Löschung der Formalladungen eingehen. Nur in den Sextett-Grenzformeln der 1.3-Dipole, die zwar die 1.3-Reaktivität symbolisieren, aber nur einen bescheidenen Beitrag zur Elektronenverteilung des Grundzustandes leisten, treten beide Formalladungen an den terminalen Zentren auf. Die Vertauschbarkeit der Ladungen in diesen Sextett-Grenzformeln ist charakteristisch. Darüber hinaus läßt sich für die

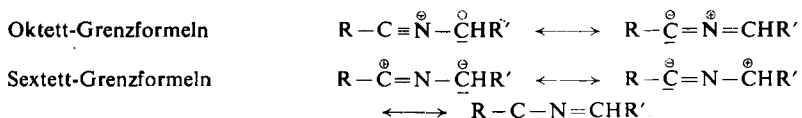
1) Aus der Dissertation R. Sustmann, Univ. München 1965, sowie Versuche 1966.

2) Aus der Dissertation K. Bunge, Univ. München 1969.

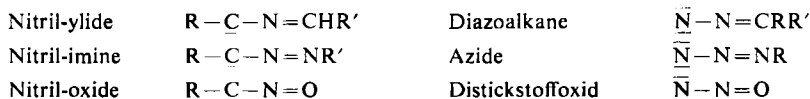
3) 64. Mittel.: K. Bunge, R. Huisgen, R. Raab und H. J. Sturm, Chem. Ber. 105, 1307 (1972), vorstehend.

4) Vorläuf. Mittel.: R. Huisgen, R. Sustmann und K. Bunge, Tetrahedron Letters [London] 1966, 3603.

„1.3-Dipole mit Doppelbindung“ in der Sextettformel⁵⁾ – das sind die Nitrilium- und Diazonium-betaine – eine ladungsfreie Sextett-Grenzformel aufzeichnen, wie am Beispiel der Nitril-ylide gezeigt sei.

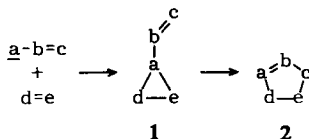


Diese Grenzformeln haben Carben- bzw. Azen-Charakter:



Für die „1.3-Dipole ohne Doppelbindung“ in der Sextett-Grenzformel gibt es solche carbenoiden bzw. azenoiden Strukturen nicht.

Wir fanden die Gesamtheit der 1.3-Dipolaren Cycloadditionen mit einem einstufigen Mehrzentrenprozeß wohl vereinbar; gegen einen Prozeß mit diradikalischer Zwischenstufe⁶⁾ ergaben sich schwerwiegende Einwände⁷⁾. Dennoch galt es, alle weiteren denkbaren Alternativen zu prüfen. Zu diesen gehörte für die „1.3-Dipole mit Doppelbindung“ eine primäre 1.1-Cycloaddition an das Dipolarophil $d=e$ zu **1** mit nachfolgender Umlagerung des 3- zum 5-gliedrigen Ring **2**; dieser Reaktionsweg⁸⁾ wurde 1963 als „schwer prinzipiell zu widerlegen“ bezeichnet⁹⁾. Der Primärschritt ist als nicht-lineare cheletrope Reaktion eines Carbens oder Azens symmetrieerlaubt¹⁰⁾.



Für je eine Cycloaddition eines Nitril-ylids, eines Diazoalkans und eines Azids haben wir durch unabhängige Synthese von **1** die Möglichkeit des Zwischenstufen-Charakters geprüft. In keinem dieser drei Beispiele treten die 3-gliedrigen Ringe des Typs **1** als Zwischenstufe der zu **2** führenden Cycloaddition auf.

Alles spricht somit für einen einheitlichen Mechanismus der Cycloadditionen der 1.3-Dipole mit und ohne Doppelbindung; für die letzteren entfiel die Möglichkeit einer primären 1.1-Addition a priori. Es sei daran erinnert, daß die 1.3-Dipolaren Cycloadditionen wie *Diels-Alder*-Reaktionen orbitalsymmetrie-erlaubte Mehrzentrenprozesse des Typs $\pi 4_s + \pi 2_s$ sind^{11, 12)}.

5) R. Huisgen, *Angew. Chem.* **75**, 604 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* **2**, 565 (1963).

6) R. A. Firestone, *J. org. Chemistry* **33**, 2285 (1968).

7) R. Huisgen, *J. org. Chemistry* **33**, 2291 (1968).

8) Eine diesbezügliche Anregung findet sich in einer Diskussionsbemerkung von S. Winstein: *Proc. Robert A. Welch Foundation*, IV, 90, Houston, Texas 1961.

9) R. Huisgen, *Angew. Chem.* **75**, 742, und zwar 743 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* **2**, 633, 634 (1963).

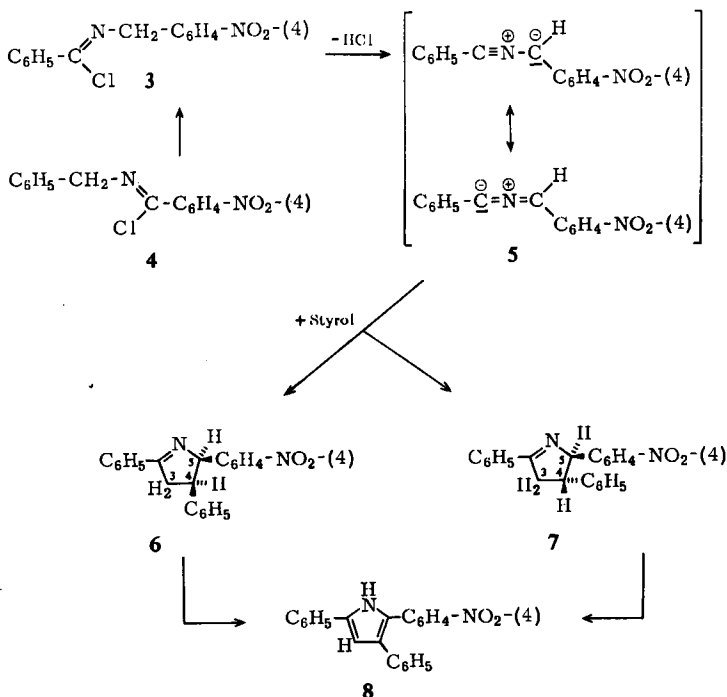
10) Begriffsbestimmung: R. B. Woodward und R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **81**, 797, und zwar 858 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* **8**, 781 (1969).

11) A. Eckell, R. Huisgen, R. Sustmann, G. Wallbillich, D. Grashey und E. Spindler, *Chem. Ber.* **100**, 2192, 2212 (1967).

12) L. c.¹⁰⁾, S. 833.

B. Benzonitril-[4-nitro-benzylid] + Styrol

Das aus dem Imidoylchlorid **3** mit Triäthylamin freigesetzte Nitril-ylid **5** vereinigte sich mit dem Lösungsmittel Styrol und lieferte nach 20 Stunden bei Raumtemperatur 79% eines Gemischs der Δ^1 -Pyrroline **6** und **7** im 65 : 35-Verhältnis. Die Isomeren-trennung gelang durch Dickschichtchromatographie. Beide kristallinen Δ^1 -Pyrroline wurden von Chloranil zu ein und demselben 2,4-Diphenyl-5-[4-nitro-phenyl]-pyrrol (**8**) dehydriert. Dessen unabhängige Synthese¹³⁾ legt die Additionsrichtung des Nitril-ylids an Styrol fest, die derjenigen des Acrylsäure-methylesters und Acrylnitrils¹³⁾ entspricht. Wie die Addition von **5** an Acrylsäureester erbrachte auch die an Styrol bevorzugt das *cis*-Isomere (**6**) als Resultat einer π -Wechselwirkung im Übergangszustand.



Die Δ^1 -Pyrroline **6** und **7** zeigen die C=N-Valenzschwingung bei 1615 bzw. 1620/cm. Die Kernresonanzspektren gestatten die konfigurative Zuordnung. Das 5-H ist das bei tiefstem Feld absorbierende Ringproton; sein Dublett in **6** steht mit dem Auftreten des Phenyls in 4-Position in Einklang. Im *trans*-Isomeren **7** verursacht eine Homoallyl-Kopplung mit den 3-Protonen eine zusätzliche Aufspaltung des 5-H-Signals. Die τ -Werte des 5-H von 4.28 für das *cis*-Isomere **6** und 4.65 für die *trans*-Form **7** finden sich im Einklang mit dem entschirmenden Effekt von *trans-vic*-Phenyl bzw. dem abschirmenden von *cis-vic*-Phenyl¹⁴⁾.

¹³⁾ R. Huisgen, H. Stangl, H. J. Sturm, R. Raab und K. Bunge, Chem. Ber. **105**, 1258 (1972).

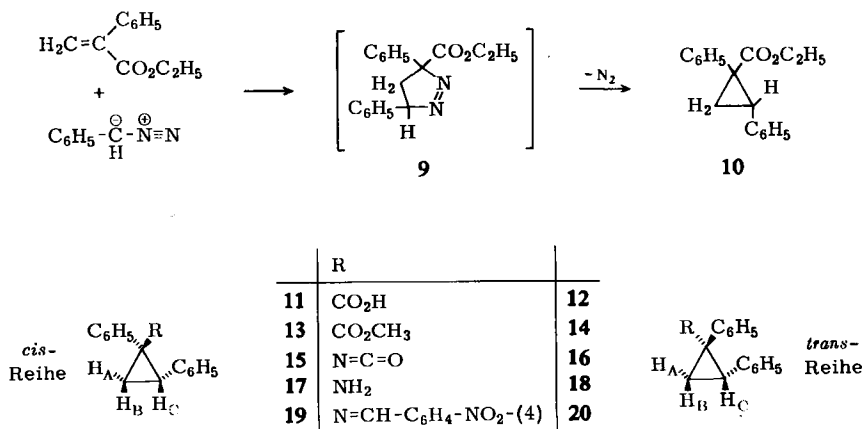
¹⁴⁾ R. Sustmann, R. Huisgen und H. Huber, Chem. Ber. **100**, 1802 (1967).

Nur das *cis*- Δ^1 -Pyrrolin **6**, nicht die *trans*-Form, unterliegt leicht einer Autoxydation zum roten Pyrrolkörper **8**. Diese bevorzugte Aromatisierung von *cis*-4.5-disubstituierten Δ^1 -Pyrrolinen begegnete uns schon früher¹³⁾. Die dickschichtchromatographische Isomerentrennung muß daher unter Stickstoff vorgenommen werden.

Die Umsetzung des Imidoylchlorids **4** mit Triäthylamin und Styrol erbrachte die gleichen Pyrroline **6** und **7** in 46proz. Ausbeute. Styrol gehört also wie die übrigen untersuchten Olefine nicht zu den hochaktiven Dipolarophilen, welche die Tautomerisierung $4 \rightarrow 3$ ¹⁵⁾ unterbinden und schon mit dem 4-Nitro-benzonitril-benzylid reagieren. Die Bildung von **6** und **7** dürfte über das im Gleichgewicht befindliche Imidoylchlorid **3** und das Nitril-ylid **5** stattfinden.

C. Ringerweiterung des [1.2-Diphenyl-cyclopropyl]-[4-nitro-benzyliden]-amins

Wenn die Cycloaddition des Nitril-ylids **5** an Styrol von einer carbenoiden 1.1-Addition eingeleitet wird, sollten **19** und/oder **20** als Zwischenstufen auftreten. Zur Synthese setzten wir Phenyldiazomethan mit α -Phenyl-acrylsäure-äthylester um; aus der spontanen Stickstoffabgabe des Δ^1 -Pyrazolins **9** gingen 86% des Cyclopropan-carbonesters **10** hervor; dieser enthielt *cis*- und *trans*-Form — die Präfixe werden auch im folgenden auf die Phenylreste bezogen — im 30 : 70-Verhältnis. Die unterschiedliche Geschwindigkeit der alkalischen Hydrolyse ermöglichte eine Trennung der Carbonsäuren **11** und **12**; erwartungsgemäß ist der weniger behinderte Ester der *cis*-Reihe leichter hydrolysierbar. Der Curtius-Abbau der zugehörigen Säureazide lieferte die Isocyanate **15** und **16**. Deren Hydrolyse gelang mit konz. Salzsäure in siedendem Dioxan; man erhielt die Amine **17** und **18** zu 59 bzw. 71%. Die Umsetzung der Amine mit 4-Nitro-benzaldehyd erbrachte die kristallinen Azomethine **19** und **20**.



Die NMR-spektroskopische Konfigurationszuordnung gründet sich vornehmlich auf die chemischen Verschiebungen des Estermethyls und der Aminogruppe. In **13** und **17** stehen diese beiden Funktionen unter dem abschirmenden Einfluß eines *trans*-*vic.* Phenyls, während das *cis*-*vic.* Phenyl in **14** und **18** eine Hochfeldverschiebung auslöst (Tab. 1). In der *trans*-Reihe ist daher der τ -Wert des Estermethyls um 0.38 ppm höher als in der *cis*-Reihe, während die Aminogruppe gar $\Delta\tau$ 0.60 zeigt. Im Gegensatz

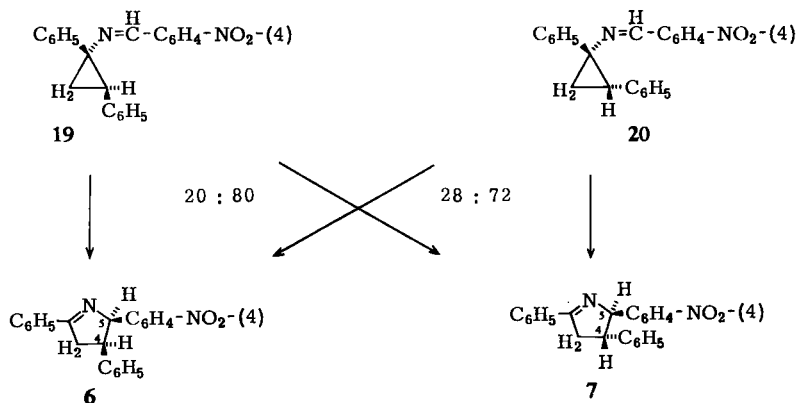
¹⁵⁾ K. Bunge, R. Huisgen und R. Raab, Chem. Ber. **105**, 1296 (1972).

Tab. 1. NMR-Spektren der Cyclopropan-Derivate **13**–**20** bei 60 MHz in CDCl_3 mit TMS als innerem Standard; die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten der ABC-Spektren der Ringprotonen wurden mit dem Programm Exan II berechnet

Formel	R	τ_A	τ_B	τ_C	τ_R	J_{AB}	J_{AC}	J_{BC}
a) <i>cis</i> -Reihe								
13	CO_2CH_3	8.14	7.87	6.88	6.36	-4.9	7.4	9.4
15	$\text{N}=\text{C}=\text{O}$	8.19	8.34	7.32		-6.4	9.3	10.0
17	NH_2	8.49	8.45	7.44	7.98		6.6	10.0
19	$\text{N}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2-(4)$	7.92	7.92	6.84			8.6	8.6
b) <i>trans</i> -Reihe								
14	CO_2CH_3	7.67	8.43	7.15	6.74	-4.9	7.7	9.2
16	$\text{N}=\text{C}=\text{O}$	8.12	8.12	6.88			8.4	9.2
18	NH_2	8.21	8.08	7.02	8.58	-5.4	9.6	9.8
20	$\text{N}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2-(4)$	7.82	8.00	7.06		-5.1	7.4	9.2

zum Phenyl löst die Estergruppe eine Tieffeldverschiebung von *cis-vic.* und *trans-vic.* H aus. Für den Carbonester **13** der *cis*-Reihe gilt daher $\tau_A > \tau_B$, für den Ester **14** der *trans*-Reihe dagegen $\tau_A < \tau_B$; weitere derartige Beziehungen lassen sich aus den Daten der Tab. 1 ablesen. Im Einklang mit der Erfahrung¹⁶⁾ für Cyclopropane findet man kleine negative Konstanten für die *geminale* Kopplung (J_{AB}). Die *cis-vic.*-Kopplung J_{BC} ist, wenn überhaupt, nur unwesentlich größer als die *trans-vic.* J_{AC} , was den diagnostischen Wert einschränkt.

Die Azomethine **19** und **20** gehen beim halbstündigen Erwärmen in Toluol auf 100° praktisch quantitativ in die gleichen epimeren Δ^1 -Pyrroline **6** und **7** über, die aus Styrol und Benzonnitril-[4-nitro-benzylid] entstehen! Bei 75–90° wurde die Umlagerung in Dioxan im zeitlichen Ablauf spektrophotometrisch verfolgt. Sie ist erster Ordnung; die Geschwindigkeitskonstante wird weder von Triäthylamin noch von Triäthylammoniumchlorid beeinflusst (Tab. 2). Für **19** und **20** ergab sich der gleiche k -Wert. Unter den für **19** gemessenen *Eyring*-Parametern ist die kleine Aktivierungsentropie bemerkenswert.



¹⁶⁾ Übersichten: A. A. Bothner-By, *Advances in Magnetic Resonance* **1**, 195 (1965); R. C. Cookson, T. A. Crabb, J. J. Frankel und J. Hudec, *Tetrahedron* [London], Suppl. **7**, 355 (1966).

Tab. 2. Kinetik der Ringerweiterung von [1.2-Diphenyl-cyclopropyl]-[4-nitro-benzyliden]-amin (**19** und **20**) in Dioxan

Formel	Temp.	Zusatz mMol/l	$10^4 k_1$ (Sek. ⁻¹)	
19	75°	—	1.77, 1.83	
19	80°	—	3.16	
19	85°	—	5.17	$\Delta H^\ddagger = 25.6$ kcal/Mol
19	90°	—	8.84	$\Delta S^\ddagger = -2$ Clausius
19	80°	35.6 N(C ₂ H ₅) ₃	3.09	
19	80°	356 N(C ₂ H ₅) ₃	3.24	
19	80°	(C ₂ H ₅) ₃ NH ⁺ Cl ^{-a)}	3.16	
20	75°		1.83, 1.77	

a) Gesättigte Lösung.

Ist damit nun der Nachweis erbracht, daß die Azomethine **19** und **20** Zwischenstufen der Cycloaddition des Nitril-ylids an Styrol sind? Dies muß verneint werden; die folgenden Fakten schließen vielmehr die Cyclopropan-Abkömmlinge **19** und **20** als Zwischenstufen der 1.3-Cycloaddition mit Sicherheit aus.

1. Das Nitril-ylid **5** liefert mit Styrol bei 20° die Δ^1 -Pyrroline **6** und **7**. Die Ringerweiterung von **19** hat nach 20 Stdn. bei 20° erst 1% Umsatz¹⁷⁾ erreicht.

2. Ließ man die Reaktion des Imidoylchlorids **3** mit Triäthylamin in Styrol in Gegenwart einer gewogenen Menge des Cyclopropyl-azomethins **20** ablaufen, blieb letzteres unverändert. Im Anschluß an die Cycloaddition wurde **20** in *p*-Nitrobenzaldehyd-[2.4-dinitro-phenylhydrazon] übergeführt.

3. Der sterische Ablauf ist unterschiedlich. Während die Cycloaddition des Nitril-ylids bevorzugt das *cis*-4.5-substituierte Pyrrolin **6** hervorbringt (**6**:**7** = 65:35), zeigen die reichlich stereospezifischen Umlagerungen von **19** und **20** einen Vorzug des *trans*-Pyrrolins **7**¹⁸⁾ (**6**:**7** = 20:80 von **19** aus und 28:72 von **20** aus).

Auf die Natur der interessanten Umlagerungsreaktion **19**, **20** → **6**, **7** sei hier ebensowenig eingegangen wie auf den „Zufall“ gleicher Geschwindigkeitskonstante für die Ringerweiterung von **19** und **20**. Wir kommen in anderem Zusammenhang darauf zurück¹⁹⁾.

D. Phenyl diazomethan und Styrol

Die beiden Komponenten treten bei Raumtemperatur zu *trans*-3.5-Diphenyl- Δ^1 -pyrazolin (**22**) zusammen²⁰⁾. Wenn das „Diazonium-benzylid“ (Phenyl diazomethan) sich als Azen an Styrol cycloaddiert, sollte der Aziridin-Abkömmling **21** Zwischenstufe auf dem Weg zu **22** sein.

Das *N*-[2-Phenyl-aziridino]-benzaldimin (**21**) wurde von König, Metzger und Seelert²¹⁾ durch Methylenierung des Benzaldehyd-azins mit Dimethyl-oxo-sulfonium-

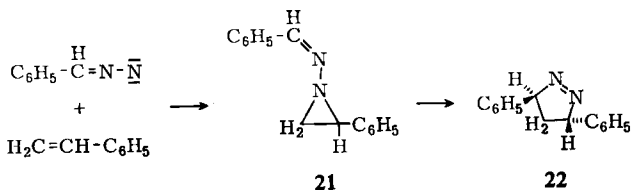
¹⁷⁾ Aus den Aktivierungsparametern der Tab. 2 berechnet.

¹⁸⁾ Die Bezeichnungen *cis* und *trans* beziehen sich bei den Cyclopropyl-azomethinen **19** und **20** auf die relative Stellung der beiden Phenylreste, bei den Pyrrolinen **6** und **7** dagegen auf diejenige von Phenyl und 4-Nitro-phenyl.

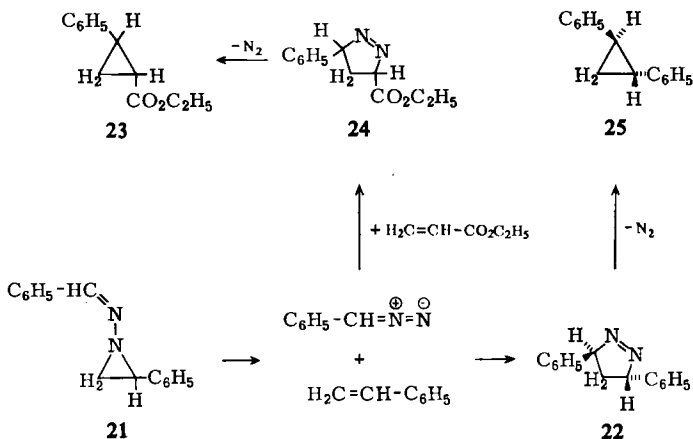
¹⁹⁾ Unveröffentlichte Versuche von P. Caramella, R. Huisgen und B. Schmolke, Univ. München 1967–1971.

²⁰⁾ C. G. Overberger und J.-P. Anselme, J. Amer. chem. Soc. **86**, 658 (1964).

²¹⁾ H. König, H. Metzger und K. Seelert, Chem. Ber. **98**, 3724 (1965).



methylid gewonnen. Wir haben die spektrale Charakterisierung nachgeholt, die die Struktur **21** bestätigte. Im NMR-Spektrum tritt das Aldimin-Proton bei τ 1.55 auf, während das Aziridin-2-H als Doppeldublett bei τ 6.8 und das Multipllett des 3-Methylens bei τ 7.5 erscheinen.



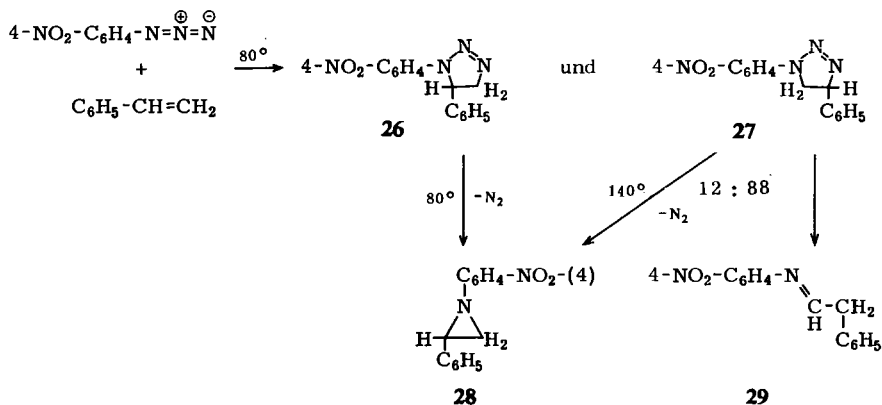
Die Stabilität von **21** bei Raumtemperatur überzeugt bereits davon, daß es nicht Zwischenstufe bei der zu **22** führenden Cycloaddition des Phenyl diazomethans sein kann. Nach König, Metzger und Seelert²¹⁾ entwickelt **21** bei 130° 64% Stickstoff und als Produkte der Vakuumdestillation bei 100° wurden Styrol und Stilben gefaßt. Ergänzend fanden wir beim Zerfall von **21** in Toluol bei 100° 66% *trans*-1.2-Diphenylcyclopropan (**25**) neben 78% Stickstoff. Das Cyclopropan-Derivat entstammt sicherlich der Thermolyse des Δ^1 -Pyrazolins **22**. Dieses geht aber nicht aus der Ring-erweiterung **21** \rightarrow **22** hervor, sondern entsteht aus den Spaltprodukten von **21**, nämlich Phenyl diazomethan und Styrol, durch Cycloaddition. Den Beweis lieferte das Abfangen des Phenyl diazomethans mit einem aktiveren Dipolarophil, als man **21** in Acrylsäure-äthylester bei 100° thermolysierte; zu 39% faßte man das *trans-cis*-Gemisch des 2-Phenyl-cyclopropan-carbonesters-(1) (**23**). Dabei dürfte es sich um das Zerfallsprodukt des Pyrazolins **24** handeln.

Offensichtlich erleidet das Hydrazon **21** eine cheletrope Eliminierung zu Phenyl diazomethan und Styrol. Diese bietet eine Parallele zum Zerfall des *N*-Nitrosoaziridins, das sich bei -60° spektral charakterisieren läßt, bei 20° aber rasch in Distickstoffoxid und Äthylen zerfällt²²⁾.

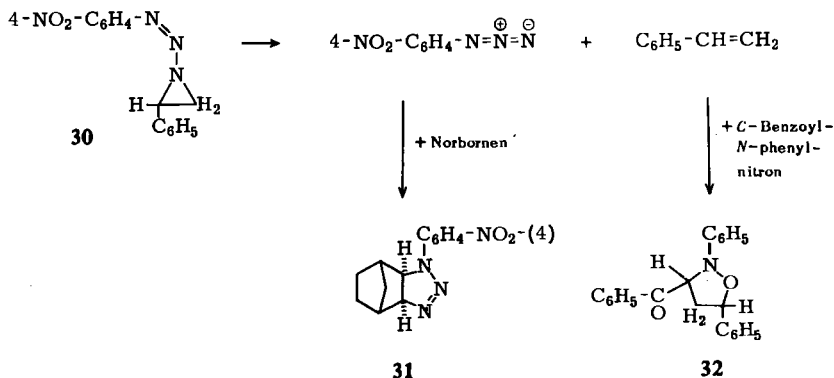
22) W. Rundel und E. Müller, Chem. Ber. **96**, 2528 (1963).

E. 4-Nitro-phenylazid und Styrol

Die Komponenten reagierten bei 80° unter Bildung des 4-Phenyl-1-[4-nitro-phenyl]- Δ^2 -triazolins (27). Das Produkt der zweiten Additionsrichtung, das Isomere 26, zerfiel unter diesen Bedingungen bereits zum Aziridin 28 + Stickstoff; die zu 28 und 29 führende Thermolyse von 27 vollzog sich erst bei 140°²³⁾.



Wenn das aromatische Azid zunächst als Azen mit Styrol zusammentritt, dann sollte das 1-[4-Nitro-benzolazo]-2-phenyl-aziridin (30) in den beiden zu 26 und 27 führenden Richtungen die Ringerweiterung erleiden. Das aus 4-Nitro-benzoldiazoniumsalz und 2-Phenyl-aziridin bereitete 30 lieferte nach 3stündigem Erwärmen in Benzol auf 50° 30% 4-Nitro-phenylazid; bei dieser Temperatur ist die Cycloaddition an Styrol noch langsam. Statt der Umlagerung in Δ^2 -Triazoline trat also auch bei 30 cheletrope Eliminierung auf, wie das übrigens schon *Rondestedt* und *Davis*²⁴⁾ für einige 1-Arylazo-Derivate des Äthylenimins zeigten.



Bei der Thermolyse von 30 bei 70–80° in Gegenwart von Norbornen ließ sich das 4-Nitro-phenylazid abfangen; zu 79% isolierte man das bekannte Addukt 31²⁵⁾,

²³⁾ Diese Versuche von Dr. G. Szeimies, München 1966, werden demnächst in anderem Zusammenhang veröffentlicht.

²⁴⁾ C. S. *Rondestedt* und S. J. *Davis*, J. org. Chemistry **22**, 200 (1957).

²⁵⁾ R. *Huisgen*, R. *Grashey*, J. M. *Vernon* und R. *Kunz*, Tetrahedron [London] **21**, 3311 (1965).

das bei dieser Temperatur noch stabil ist. Das als Spaltprodukt von **30** auftretende Styrol wurde mit *C*-Benzoyl-*N*-phenyl-nitron, also ebenfalls durch 1.3-Dipolare Cycloaddition²⁶⁾, abgefangen.

Die Hypothese, die in **30** die Zwischenstufe der 1.3-Dipolaren Cycloaddition sieht, läßt sich nur mit der Annahme aufrecht erhalten, daß sich die Bildung von **30** aus 4-Nitro-phenylazid und Styrol im Rahmen eines Gleichgewichts abspielt, das weit aufseiten der Komponenten liegt. Die Entstehung der Triazoline **26** und **27** über eine kleine Stationärkonzentration von **30** ist kinetisch nicht ohne weiteres von der direkten 1.3-Cycloaddition der Komponenten zu unterscheiden. Wir halten diese Hypothese für unwahrscheinlich, zumal die Ringerweiterung von **30** zwar das Triazolin **26**, kaum aber **27**, erwarten läßt.

Nach *Heine* und *Tomalia*²⁷⁾ läßt sich der Übergang von 1-Arylazo-aziridinen in 1-Aryl- Δ^2 -triazoline mit Natriumjodid in Aceton bewerkstelligen. Sehr wahrscheinlich kommen dabei Ringöffnung und Ringschluß durch S_N2 -Reaktionen zustande.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für freundliche Förderung. Die Mikroanalysen führten Herr *H. Schulz* und Frau *M. Schwarz*, München, aus.

Beschreibung der Versuche

Benzonitril-[4-nitro-benzylid] und Styrol

2.4-Diphenyl-5-[4-nitro-phenyl]- Δ^1 -pyrrolin (**6** und **7**)

a) In die auf 15° gekühlte Lösung von 1.37 g (5.00 mMol) *N*-[4-Nitro-benzyl]-benzimidoylchlorid (**3**)¹³⁾ in 3.1 g (30 mMol) frisch destilliertem Styrol rührte man unter Stickstoffatmosphäre 0.76 ccm (5.0 mMol) Triäthylamin ein. Nach 20 Stdn. saugte man von 670 mg (98%) Triäthylammoniumchlorid ab, wusch mit 25 ccm Benzol und schüttelte die organische Phase mit Wasser, 2*n* NaOH und wieder Wasser aus. Benzol und überschüss. Styrol wurden i. Hochvak. abrotiert. Man digerierte den Rückstand mit 120 ccm kaltem Äthanol, filtrierte von einer unlöslichen Verunreinigung und brachte i. Vak. zur Trockne (1.805 g); bei der gesamten Aufarbeitung wurde 20° nicht überschritten. Eine gewogene Probe wurde mit 4-Dimethylamino-benzaldehyd als zugewogenem Standard in CDCl₃ NMR-analysiert (Standard s τ 0.27, **6** 5-H d 4.28, **7** 5-H m 4.65): 79% eines 65:35-Gemischs von **6** und **7**; ein evtl. Gehalt an **8** blieb unberücksichtigt.

860 mg davon wurden dickschichtchromatographisch an Kieselgel (Merck PF₂₅₄₊₃₆₆, 2 mm) unter Stickstoff mit Benzol 3 mal entwickelt. Die 1. Zone lieferte etwas **8**. Die zweite ergab 145 mg *trans*-Isomeres **7**; aus Äthanol farblose Prismen mit Schmp. 92–93°. UV (Dioxan): Abbild. 1.

IR (KBr): C=N 1620, NO₂ 1340 und 1517; C₆H₅-Wagging (immer fallender Intensität) 689, 755; C₆H₄-Wagging 835/cm.

NMR (CDCl₃): 14 arom. H m τ 1.7–2.9, 5-H m (5 Linien erkennbar) 4.65, 4-H und 3-H₂ m 6.0–7.0.

C₂₂H₁₈N₂O₂ (342.4) Ber. C 77.17 H 5.30 N 8.18 Gef. C 77.10 H 5.39 N 7.80

Aus der anschließenden Zone eluierte man mit Äther 360 mg *cis*-Isomeres **6** als blaßgelbes Öl, das nach mehrtäg. Aufbewahren bei –20° bis –78° aus wenig Äthanol kristallisierte. Nach Umlösen aus Äthanol unter Stickstoff farblose Prismen mit Schmp. 107.5–108.5°. Beim Aufbewahren an der Luft Rotfärbung unter Bildung des Pyrrols **8**.

²⁶⁾ R. Huisgen, H. Hauck, H. Seidl und M. Burger, Chem. Ber. **102**, 1117 (1969).

²⁷⁾ H. W. Heine und D. A. Tomalia, J. Amer. chem. Soc. **84**, 993 (1962).

IR (KBr): C=N 1615; Benzolschwingungen 1494, 1602; NO₂ 1522, 1347; C₆H₅-Wagging 690, 700, 745, 763; C₆H₄-Wagging 870/cm.

NMR (CDCl₃): 14 arom. H m τ 1.7–3.5, 5-H d 4.28 mit $J_{4,5} = 8.4$ Hz, 4-H und 3-H₂ m 5.7–6.8.

b) Analog zu a) ließ man 685 mg (2.50 mMol) 4-Nitro-N-benzyl-benzimidoylchlorid (**4**)¹³ und 1.56 g (15 mMol) Styrol mit 0.380 ccm (2.75 mMol) Triäthylamin reagieren; 331 mg (96%) Triäthylammoniumchlorid wurden nach 11 Stdn. abgesaugt. Bei der Aufarbeitung wie oben machte ein größerer Harzanteil Erwärmen in Äthanol auf 50° nötig. Die NMR-Analyse mit Standard wies auf 46% eines 55 : 45-Gemischs von **6** und **7**. Wir vermuten, daß der größere Gehalt am *trans*-Isomeren **7**, verglichen mit dem Versuch mit **3**, nur durch größeren Verlust am *cis*-Isomeren (erhöhte Autoxydation in warmem Äthanol) vorgetauscht wird. Im Anschluß an die dickschichtchromatographische Trennung wurden auch hier die Isomeren **6** und **7** rein isoliert.

c) 28) 1.37 g (5.00 mMol) **3** und 527 mg (1.55 mMol) Azomethin **20** löste man kalt in 5.0 g (48 mMol) Styrol, versetzte in 10 Min. mit 0.76 ccm (5.5 mMol) Triäthylamin und bewahrte 16 Stdn. unter Stickstoff bei Raumtemp. auf; 658 mg (98%) Triäthylammoniumchlorid. Die rotbraune, mit Benzol verdünnte Lösung wurde mit 3 mal 15 ccm Wasser gewaschen; den Eindampfrückstand der organischen Phase digerierte man mit 20 ccm kaltem Äthanol, wobei 0.92 g Öl ungelöst blieben. Auf Zusatz von 2.0 mMol 2,4-Dinitro-phenylhydrazin in 15 ccm äthanol.-wäbr. Schwefelsäure zur Äthanolösung schieden sich 427 mg (1.29 mMol) 4-Nitro-benzaldehyd-[2,4-dinitro-phenylhydrazon] aus, Zers.-P. 301–307° und, aus Äthanol umgelöst, 309–313°; IR-identisch mit authent. Präparat (Zers.-P. 320–324°). — Beim Blindversuch ohne **20** isolierte man mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin lediglich 64 mg rotbraunes Pulver vom breiten Schmelzbereich 158–228°.

2,4-Diphenyl-5-[4-nitro-phenyl]-pyrrol (**8**)

a) 200 mg (0.58 mMol) **7** und 250 mg (1.0 mMol) Chloranil wurden 21 Stdn. in 10 ccm Xylol gekocht, mit weiteren 20 ccm Xylol verdünnt und mit 2*n* NaOH ausgezogen, bis der alkalische Extrakt nicht mehr blauviolett war. Nach Waschen mit Wasser wurde vom Xylol i. Vak. befreit. Aus Benzol/Cyclohexan kamen 90 mg (45%) dunkelrote glänzende Nadeln vom Schmp. 216–217.5° (Lit.¹³): 217–218°, in Mischprobe und IR identisch mit authent. Präparat.

IR (KBr): NH 3360, Aromatenbanden 1592, 1498, 1482; NO₂ 1328 und 1495; C₆H₅-Wagging 756 (mit Schultern bei 762, 750), 697, 687; C₆H₄-Wagging 855, 849/cm.

b) Der Rückstand der autoxydierten roten Lösung des *cis*-Isomeren **6** ergab bei der Dickschichtchromatographie an Kieselgel eine orangerote Zone (größter *R_F*-Wert), aus der das Pyrrol **8** isoliert wurde; Mischprobe.

[1.2-Diphenyl-cyclopropyl]-[4-nitro-benzyliden]-amin

1,2-Diphenyl-cyclopropan-carbonsäure-(1)-äthylester (**10**, *cis* und *trans*): Ausgehend von 32.0 g (144 mMol) Azibenzil bereitete man nach Yates und Shapiro²⁹ eine äther. Lösung von Phenyl diazomethan, in die man langsam 50.0 g (284 mMol) α-Phenyl-acrylsäure-äthylester³⁰ einrührte. Unter Gasentwicklung erwärmte sich die Lösung zum Sieden; nach 45 Min. Farbumschlag Tiefrot → Gelb. Nach 15 Stdn. bei Raumtemp. wusch man die Lösung mit Wasser, trocknete und befreite von Äther und überschüss. α-Phenyl-acrylester. Bei 112 bis

28) Versuche von Herrn Dipl.-Chem. B. Schmolke.

29) P. Yates und B. L. Shapiro, J. org. Chemistry **23**, 759 (1958).

30) G. R. Ames und W. Davey, J. chem. Soc. [London] **1958**, 1794.

120°/0.005 Torr gingen 33 g (86%) **10** als blaßgelbes hochviskoses Öl über, das nach wiederholter Destillation farblos war. Das NMR-Spektrum legt ein 30 : 70-Verhältnis von *cis*- und *trans*-Form nahe.

IR (Film): C=O 1725, Cyclopropanbande³¹⁾ 1040/cm.

C₁₈H₁₈O₂ (266.3) Ber. C 81.17 H 6.81 Gef. C 81.35 H 6.87

1,2-Diphenyl-cyclopropan-carbonsäure-(1) (*cis* **11**, *trans* **12**): 3.00 g (11.2 mMol) Äthylester **10** kochte man 90 Min. mit 20 ccm 5proz. methanol. Natronlauge. Aus dem sauren Anteil gewann man mit Methanol 0.570 g (21%) *cis*-Carbonsäure **11** in farblosen, bei 226–227° schmelzenden Spießen (223–224°³²⁾; 220–222°³³⁾).

C₁₆H₁₄O₂ (238.3) Ber. C 80.64 H 5.92 Gef. C 80.41 H 5.96

Der unverseifte Neutralanteil wurde 3 Stdn. mit 10proz. äthanol. Natronlauge rückflußgekocht. Der Säureanteil ergab aus Äthanol 0.92 g (34%) farblose *trans*-Säure **12**, Schmp. 141–142.5°. Das Präparat enthielt noch wenige Prozent **11**.

C₁₆H₁₄O₂ (238.3) Ber. C 80.64 H 5.92 Gef. C 80.86 H 6.07

Die Arbeitsweise bewährte sich auch bei 10fachem Maßstab. Die Mutterlaugenanteile konnten nach erneuter Veresterung in den Prozeß zurückgeführt werden. Die *Methylester* **13** und **14** wurden mit *Diazomethan* bereitet; NMR-Daten in Tab. 1.

1r,2c-Diphenyl-cyclopropylisocyanat (**15**): Der Arbeitsweise von *Weinstock*³⁴⁾ folgend, versetzte man die eisgekühlte Lösung von 3.10 g (13.0 mMol) **11** in 100 ccm Aceton mit 1.56 g (15.5 mMol) *Triäthylamin* in 27 ccm Aceton und rührte langsam 1.89 g (17.4 mMol) *Chlorameisensäure-äthylester* in 8 ccm Aceton ein. Nach 30 Min. bei J° gab man 1.3 g (20 mMol) *Natriumazid* in 5 ccm Wasser zu, rührte 1 Stde. bei 0° und goß auf Eis + Eiswasser, wobei sich das ölige Carbonsäure-azid ausschied. Letzteres wurde in Toluol aufgenommen; die über Magnesiumsulfat getrocknete Toluollösung (100 ccm) tropfte man in einen im 95°-Bad befindlichen Kolben, der mit Destillationsbrücke verbunden war. Dabei spaltete sich Stickstoff ab und das im Toluol gelöste Aceton destillierte ab. Der Rückstand der Toluollösung ging bei 105–110°/0.005 Torr als blaßgelbes, viskoses Öl über: 2.36 g (77%).

IR (Film): N=C=O 2240 (st), Cyclopropanbande 1029, C₆H₅-Wagging 691, 761, 773/cm.

NMR (CDCl₃): C₆H₅ s τ 2.85, C₆H₅ m 2.9–3.3; den berechneten Daten der Ringprotonen in Tab. 1 lagen die 5fach gedehnten Spektren zugrunde.

C₁₆H₁₃NO (235.3) Ber. C 81.68 H 5.57 N 5.95 Gef. C 81.67 H 5.81 N 5.94

1r,2t-Diphenyl-cyclopropylisocyanat (**16**): Der Lösung von 2.38 g (10.0 mMol) **12** in 20 ccm Aceton und 1.8 ccm Wasser fügte man bei 0° 1.2 g *Triäthylamin* in 20 ccm Aceton und anschließend 1.45 g (13.4 mMol) *Chlorameisensäure-äthylester* in 5 ccm Aceton zu. Die Reaktion mit *Natriumazid* und der *Curtius*-Abbau des Säureazids wurde, wie für **15** beschrieben, vorgenommen. Bei 115–130° (Bad)/0.003 Torr gingen 1.65 g (70%) **16** als fast farbloses Öl über.

IR (Film): N=C=O 2255 (st), Cyclopropanbande 1029, C₆H₅-Wagging 695, 760/cm.

NMR (CDCl₃): 2 C₆H₅ s τ 2.68; die Gleichheit der chemischen Verschiebungen der 3-Methylenprotonen (8.12) und die Ähnlichkeit der *J*-Werte lassen im normalen Spektrum 3-H₂ als d und 2-H als t erscheinen (Tab. 1); erst das gedehnte Spektrum zeigt den AA'B-Typ.

C₁₆H₁₃NO (235.3) Ber. C 81.68 H 5.57 N 5.95 Gef. C 81.85 H 5.70 N 5.84

³¹⁾ V. A. Slabey, J. Amer. chem. Soc. **76**, 3604 (1954); H. Weitkamp, U. Hasserodt und F. Korte, Chem. Ber. **95**, 2280 (1962).

³²⁾ R. S. Ratney und J. English, J. org. Chemistry **25**, 2213 (1960).

³³⁾ A. R. Patel, Acta chem. scand. **20**, 1424 (1966).

³⁴⁾ J. Weinstock, J. org. Chemistry **26**, 3511 (1961).

cis-1.2-Diphenyl-cyclopropylamin (**17**): 2.36 g (10.0 mMol) **15** kochte man in 10 ccm Dioxan und 4 ccm konz. Salzsäure 3 Stdn. unter Rückfluß. Nach Entfernen des Solvens i. Vak. arbeitete man mit 2*n* NaOH/Äther auf und destillierte bei 100–110° (Bad)/0.005 Torr 1.23 g (59%) farbloses Öl, das kristallin erstarrte; Schmp. 50–52°.

IR (Film): NH 3315, arom. CH-Wagging 692, 773, 761/cm.

NMR (CDCl₃): C₆H₅ s τ 2.83, C₆H₅ m 2.6–3.3; Ringprotonen Tab. 1.

C₁₅H₁₅N (209.3) Ber. C 86.08 H 7.22 N 6.69 Gef. C 86.06 H 7.12 N 7.04

Als noch einfacher erwies es sich, **15** ohne Isolierung der Hydrolyse zu unterwerfen und nach Abdampfen von Dioxan und Salzsäure das 17-Hydrochlorid zu isolieren. Aus 5.83 g (24.5 mMol) **11** gelangte man so zu 4.65 g (77%) 17·HCl²⁸⁾. Das aus Äthanol mit absol. Äther gefällte farblose Hydrochlorid zeigte Zers.-P. 178–179° (180–183°³³⁾).

trans-1.2-Diphenyl-cyclopropylamin (**18**): Die für das *cis*-Isomere **17** beschriebene Hydrolyse erbrachte aus **16** 71% **18** als farbloses Öl.

IR (Film): NH 3370, C₆H₅-Wagging 694, 759, 778/cm.

NMR (CDCl₃): 2 C₆H₅ s (breit mit kleinen Schultern) τ 2.79, Ring-H Tab. 1.

C₁₅H₁₅N (209.3) Ber. C 86.08 H 7.22 N 6.69 Gef. C 85.84 H 7.15 N 6.32

Auch hier ist es vorteilhaft, auf die Isolierung von **16** zu verzichten; aus 23.8 g (100 mMol) **12** erhielt man 15.6 g (64%) **18**-Hydrochlorid²⁸⁾; aus Äthanol/Äther farblose verfilzte Kristalle mit Zers.-P. 157–158° (154–155.5°³³⁾).

[*cis*-1.2-Diphenyl-cyclopropyl]-[4-nitro-benzyliden]-amin (**19**): 472 mg (2.26 mMol) **17** setzte man in 10 ccm Benzol mit 342 mg (2.26 mMol) 4-Nitro-benzaldehyd in Gegenwart einer Spur *p*-Toluolsulfonsäure und 0.5 g Molekularsieb 4 Å bei Raumtemp. um. Nach 15 Stdn. engte man die filtrierte Lösung i. Vak. ein und kristallisierte aus Äthanol 410 mg (53%) blaßgelbe Nadeln, Schmp. 123°. UV-Spektrum: Abbild. 1.

IR (KBr): C=N fehlt oder liegt unter 1600-Aromatenbande, NO₂ 1343 und 1516; C₆H₅-Wagging 697, 752; C₆H₄-Wagging 832, 856/cm.

NMR (CDCl₃): =CH– s τ 2.25, C₆H₄ als AA'BB' 1.6–2.3, 2 C₆H₅ m 2.5–3.3; Ring-H Tab. 1.

C₂₂H₁₈N₂O₂ (342.4) Ber. C 77.17 H 5.30 N 8.18 Gef. C 77.36 H 5.38 N 8.12

[*trans*-1.2-Diphenyl-cyclopropyl]-[4-nitro-benzyliden]-amin (**20**): 1.15 g (5.5 mMol) **18** setzte man wie oben mit 5.5 mMol 4-Nitro-benzaldehyd um und gewann nach 2.5 Stdn. Reaktionszeit aus Äthanol 1.39 g (74%) blaßgelbe Nadeln, Schmp. 111–112°.

IR (KBr): C=N 1628, NO₂ 1349 und 1510; C₆H₅-Wagging 693, 704, 771, 750, 780; C₆H₄-Wagging 860, 845/cm.

NMR (CDCl₃): =CH– s τ 2.31, C₆H₄ AA'BB'-Spektrum bei 1.9–2.7, 2 C₆H₅ m 2.5 bis 2.8; Ring-H Tab. 1.

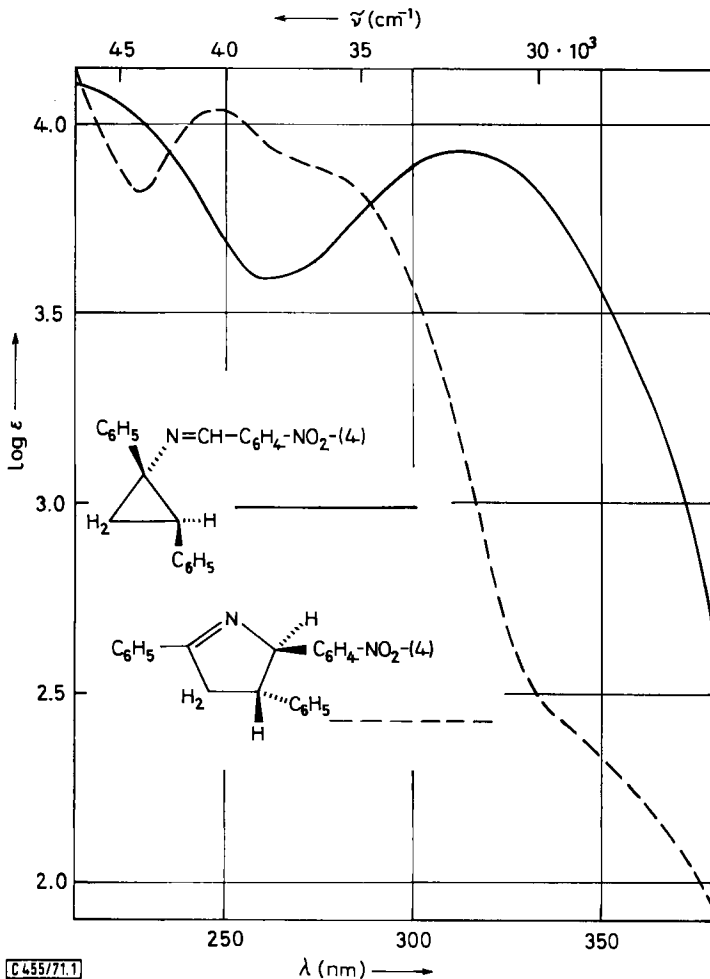
C₂₂H₁₈N₂O₂ (342.4) Ber. C 77.17 H 5.30 N 8.18 Gef. C 77.47 H 5.46 N 8.28

Umlagerung der Azomethine **19** und **20**

a) 500 mg (1.46 mMol) **19** erhitze man 20 Min. in 10 ccm Toluol auf 100°. Nach Abdestillieren des Solvens i. Vak. kristallisierten aus Äthanol 335 mg (67%) 2.4*r*-Diphenyl-5*t*-[4-nitrophenyl]-Δ¹-pyrrolin (**7**), Schmp. 92–93°, identisch in Mischprobe und IR-Spektrum mit dem Cycloaddukt aus **5** und Styrol. In einem weiteren Versuch wurden durch Dickschichtchromatographie die Δ¹-Pyrroline **6** und **7** getrennt.

b) 150 mg **19** wurden in 3 ccm Toluol 45 Min. auf 100° erhitzt, i. Hochvak. zur Trockne gebracht und in CDCl₃ NMR-analysiert. Nach Ausweis der 5-H-Signale traten *cis*- und *trans*-Pyrrolin **6** und **7** im 20 : 80-Verhältnis auf.

c) Nach der analogen Behandlung von 150 mg **20** wies die NMR-Analyse auf 6 : 7 = 28 : 72.



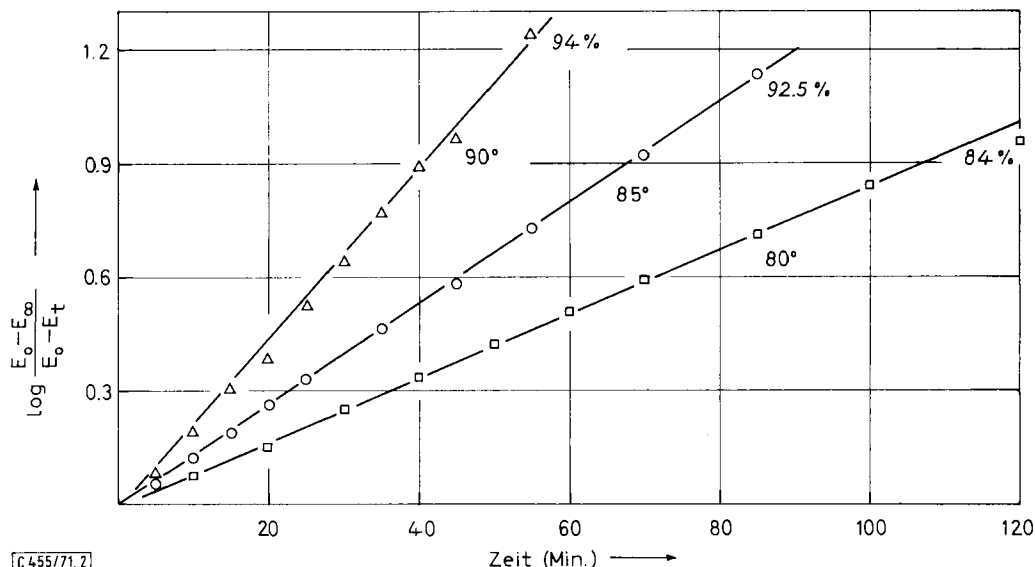
Abbild. 1. UV-Absorption des [*cis*-1.2-Diphenyl-cyclopropyl]-[4-nitro-benzyliden]-amins (**19**) und des 2.4-Diphenyl-5-[4-nitro-phenyl]- Δ^1 -pyrrolins (**7**) in Dioxan

Kinetik der Ringerweiterung von 19 und 20: Der Geschwindigkeitsablauf wurde in $5 \cdot 10^{-4}$ m Lösung in reinem Dioxan mit dem UV-Spektrophotometer (Zeiss, PMQ II) bei 312.6 nm verfolgt; bei dieser Wellenlänge beträgt log ε für **19** 3.93, für **20** 3.92 und für **7** 2.17. 20 ccm Dioxanlösung verteilte man auf 10–12 Ampullen, die nach Zuschmelzen im Thermostaten erhitzt und zu definierten Zeiten abgekühlt wurden; die Extinktion wurde in der 0.1 cm-Quarzküvette bestimmt. Daß der experimentelle Endwert der Extinktion mit dem für das

Pyrrolin **7** berechneten Wert innerhalb der Fehlergrenze übereinstimmt, zeugt vom quantitat. Ablauf der Ringerweiterung. Die Auswertung der Extinktionsdaten erfolgte nach dem Gesetz der 1. Ordnung.

$$k_1 = \frac{2.303}{t} \log \frac{E_0 - E_\infty}{E_0 - E_t}$$

Abbild. 2 zeigt einige Beispiele. Die Eyring-Parameter (Tab. 2) wurden graphisch ermittelt; die Unsicherheit im ΔH^\ddagger dürfte < 1.0 kcal, die im ΔS^\ddagger < 2.5 Clausius sein.



C 455/71. 2

Abbild. 2. Kinetik der Umlagerung des [cis-1.2-Diphenyl-cyclopropyl]-[4-nitro-benzyliden]-amins (**19**) in Dioxan bei verschiedenen Temperaturen; die Prozentzahlen geben den Umsatz am letzten Meßpunkt an

N-[2-Phenyl-aziridino]-benzaldimin (**21**)

Eigenschaften von 21: Die Verbindung wurde als orangefarbenes Öl beschrieben²¹⁾. Wir erhielten sie aus Äthanol bei tiefer Temp. kristallin und farblos, Schmp. 20°.

IR (Film): Eine Schulter bei 1617 deuten wir als C=N-Schwingung, obwohl eine solche Bande bei Hydrazonen normalerweise fehlt³⁵⁾. Aromatenbanden (fallender Intensität) 1492, 1603, 1575; C₆H₅-Wagging 694, 755/cm.

NMR (CDCl₃): =CH - s τ 1.55. Das ABC-Spektrum der Ringprotonen ist dem des 1.2-Diphenyl-aziridins²³⁾ ähnlich.

C₁₅H₁₄N₂ (222.3) Ber. C 81.05 H 6.35 N 12.60 Gef. C 80.95 H 6.19 N 12.63

Thermolyse in Toluol: 2.00 g (9.0 mMol) **21** erhitzte man 6 Stdn. in 10 ccm Toluol im 100°-Bad, wobei 158 ccm (78%) Stickstoff austraten. Nach Abziehen des Solvens gingen bei 100–105° (Bad)/0.01 Torr 1.16 g (66%) blaßgelbes Öl über, dessen IR- und NMR-Spektrum mit dem von trans-1.2-Diphenyl-cyclopropan (**25**) übereinstimmten.

³⁵⁾ J. Fabian, M. Legrand und P. Poirier, Bull. Soc. chim. France **1956**, 1499.

Thermolyse in Acrylsäure-äthylester: 1.38 g (6.2 mMol) **21** wurden in 10 ccm Äthyl-acrylat 5 Stdn. auf 100° erwärmt; nach 3 Stdn. war die N₂-Entbindung mit 76 ccm (54%) beendet. Bei 55–65° (Bad)/0.001 Torr destillierten 458 mg (39%) farbloses Öl, das laut NMR-Spektrum aus einem 2:1-Gemisch von *trans*- und *cis*-2-Phenyl-cyclopropan-carbonsäure-(1)-äthylester (**23**) bestand.

IR (Film): C=O 1725, C—O 1188, Cyclopropanbanden (?) 1040, 1018; C₆H₅-Wagging 695, 756/cm.

NMR (CDCl₃): C₆H₅ m τ 2.6–3.1, *trans*-CO₂C₂H₅ q 5.87 und t 8.79 mit *J* = 7.0 Hz, *cis*-CO₂C₂H₅ q 6.18 und t 9.10 mit *J* = 7.1 Hz; Ringprotonen m 7.3–8.9, also im für Cyclopropane üblichen Bereich.

C₁₂H₁₄O₂ (190.2) Ber. C 75.76 H 7.42 Gef. C 75.83 H 7.36

Bei einem analogen Abfangversuch mit *Acrylsäure-methylester* gelangte man zu einem 63:37-Gemisch von *trans*- und *cis*-2-Phenyl-cyclopropan-carbonsäure-(1)-methylester. Die OCH₃-Singulets treten bei τ 6.38 und 6.67, die Ringprotonen als linienreiches Multipllett bei 7.2–9.0 auf.

Reaktionen mit 1-[4-Nitro-benzolazo]-2-phenyl-aziridin (**30**)

Darstellung von 30: 1.38 g (10.0 mMol) 4-Nitro-anilin löste man heiß in 8 ccm 5*n* HCl, goß auf 70 g Eis und diazotierte bei 0–5° mit 0.71 g Natriumnitrit in 5 ccm Wasser. Nach 20 Min. Rühren wurde filtriert und durch Zugabe von 30 g Natriumacetat auf pH 5.6–5.9 gebracht. Bei 0–5° rührte man 4.76 g (40 mMol) 2-Phenyl-aziridin³⁶⁾ ein, worauf sich ein gelber Niederschlag ausschied. Nach 5 Min. saugte man ab, wusch mit Wasser und erhielt 2.59 g (96%) mit Zers.-P. 88–90°. Nach Umlösen aus Benzol/Petroläther Zers.-P. 98–98.5°. Das Triazen-Derivat verpuffte bei der Analyse.

IR (KBr): N=N 1585, NO₂ 1346 und 1516; C₆H₅-Wagging 777, 733, 687; C₆H₄-Wagging 858/cm.

C₁₄H₁₂N₄O₂ (268.3) Ber. C 62.68 H 4.51 N 20.89 Gef. C 63.36 H 4.79 N 21.13

Thermolyse in Benzol: 500 mg (1.86 mMol) **30** in 20 ccm Benzol erwärmte man 3 Stdn. im 50°-Bad. Nach Abziehen des Benzols i. Vak. nahm man den braunen Rückstand in Petroläther auf und entfernte färbende Verunreinigungen durch Schütteln mit neutralem Aluminiumoxid. Nach Einengen kristallisierten 0.90 g (30%) 4-Nitro-phenylazid, Schmp. 69.5–70°, in Misch-Schmp. und IR identisch mit authent. Präparat.

Thermolyse in Gegenwart von Norbornen: 1.86 mMol **30** erwärmte man mit 2.00 g (21 mMol) Norbornen und 8 ccm Benzol 7 Stdn. auf 70–80°. Nach Entfernen des Flüchtigen i. Vak. isolierte man aus Benzol/Petroläther 250 mg 1-[4-Nitro-phenyl]-3a.4.5.6.7.7a-hexahydro-4.7-methano-benzotriazol (**31**) in gelben Schuppen vom Zers.-P. 168–169° (Zers.-P. 169°²⁵⁾); aus der Mutterlauge weitere 130 mg, zusammen 79%. Mischprobe und IR-Vergleich dienten der Identifizierung mit authent. Präparat²⁵⁾.

Abfangen des Styrols: Die Lösung von 370 mg (1.38 mMol) **30** und 710 mg (3.0 mMol) 3.6-Endomethylen-1.2.3.6-tetrahydro-pyridazin-dicarbonsäure-(1.2)-diäthylester³⁷⁾ (als schwer-

³⁶⁾ S. J. Brois, J. org. Chemistry **27**, 3532 (1962).

³⁷⁾ O. Diels, J. H. Blom und W. Koll, Liebigs Ann. Chem. **443**, 242 (1925).

flüchtiges Dipolarophil zur Fixierung des 4-Nitro-phenylazids als Cycloaddukt³⁸⁾ in 10 ccm Mesitylen erwärmte man mit einer Spur Hydrochinon 5 Stdn. auf 60–70°. Das *Styrol* wurde zusammen mit dem Solvens i. Vak. abdestilliert. Das Destillat erwärmte man mit 600 mg (2.7 mMol) *C-Benzoyl-N-phenyl-nitron* 30 Min. auf 40°, filtrierte von ungelöstem Nitron und bewahrte 15 Stdn. bei Raumtemp. auf. Nach Entfernen des Solvens i. Vak. kristallisierten aus Methylenchlorid/Cyclohexan 47 mg (10%) *2.5-Diphenyl-3-benzoyl-isoxazolidin* (**32**) in farblosen, verfilzten Nadeln, Zers.-P. 173–174° (174.5–175.5°²⁶⁾), durch Mischprobe mit authent. Präparat²⁶⁾ identifiziert.

³⁸⁾ R. Huisgen, L. Möbius, G. Müller, H. Stangl, G. Szeimies und J. M. Vernon, Chem. Ber. **98**, 3992 (1965).