

Thermische Cycloaddition von Dienophilen an Troponethylenacetal und symm. Benzotroponeethylenacetal

Ingeborg Heise und Johannes Leitich*

Max-Planck-Institut für Strahlenchemie,
Stiftstr. 34–36, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr 1

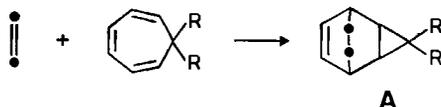
Eingegangen am 23. Februar 1983

Maleinsäureanhydrid und 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion addieren an die im Titel genannten 7,7-Dialkoxycycloheptatriene nicht wie sonst mit Cycloheptatrienen unter Bildung der von der Norcaradienform ableitbaren Cycloaddukte des Typs **A**, sondern unter bevorzugter Bildung der von der Cycloheptatrienform abgeleiteten Cycloaddukte **4a** und **4b** (aus Troponethylenacetal) bzw. **6b** und **7b** (aus symm. Benzotroponeethylenacetal). Die Bildungsweise wird diskutiert.

Thermal Cycloaddition of Dienophiles to Tropone Ethylene Acetal and to symm. Benzotropone Ethylene Acetal

Maleic anhydride and 4-phenyl-1,2,4-triazoline-3,5-dione add to the title 7,7-dialkoxycycloheptatrienes to form cycloadducts, not of type **A** as usually observed with cycloheptatrienes and derived from the norcaradiene forms, but rather having constitutions **4a** and **4b** (from tropone ethylene acetal) and **6b** and **7b** (from symm. benzotropone ethylene acetal) derived from the cycloheptatriene forms. Modes of formation are discussed.

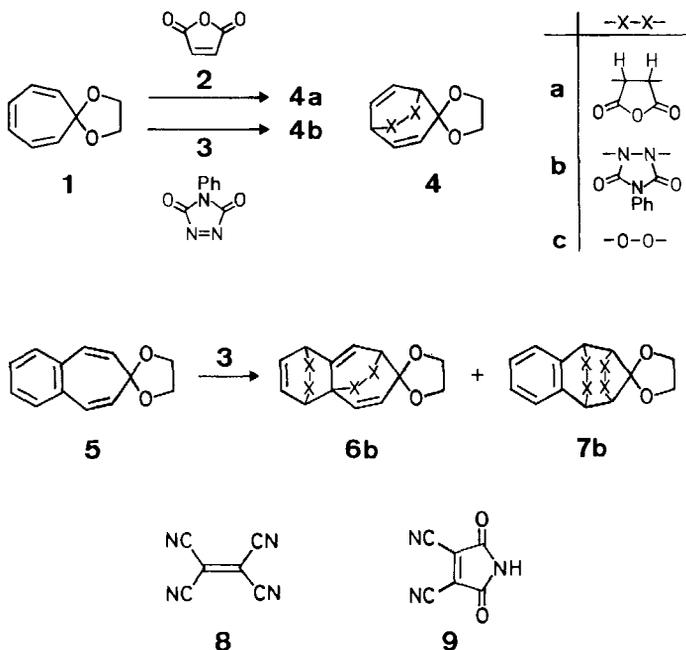
Wie aus zahlreichen Arbeiten bekannt ist^{1–3}), bildet 1,3,5-Cycloheptatrien mit Dienophilen (außer mit den höchstreaktiven und wenig selektiven⁴) $^{1}O_2$ ⁵) und Arin⁶) sowie mit der dipolar addierenden Nitrosogruppe⁷) überwiegend Cycloaddukte des Typs **A** entsprechend dem Schema (R = H), Isomere Cycloaddukte, z. B. vom Typ **4**²), entstehen allenfalls als Nebenprodukte^{2,3}). Analoge Cycloaddukte des Typs **A** werden erhalten, wenn R ein annähernd elektronenneutraler oder elektronenanziehender Substituent ist^{8,9}).



Es entstand die Frage, ob dieser Reaktionsweg stets (außer mit den genannten Dienophilen) unabhängig von der Natur von R beschränkt wird oder ob bestimmte Substituenten R die Reaktion in eine andere Richtung lenken können. Hierzu empfahl es sich, nachdem elektronenanziehende und annähernd elektronenneutrale Reste bereits geprüft worden waren, die Wirkung eines elektronenspendenden Restes R zu ermitteln. Wir untersuchten daher die Reaktion von Dienophilen mit Spiro[1,3,5-cycloheptatrien-7,2'-[1,3]dioxolan] (Troponethylenacetal, **1**) und mit Spiro[7*H*-benzocyclohepten-7,2'-[1,3]dioxolan] (symm. Benzotroponeethylenacetal, **5**). Nach Abschluß dieser Untersuchungen erschien eine der untersuchten Reaktionen, die Bildung von **4b**, in einer Arbeit mit ähnlicher Zielsetzung¹⁰), die die hier vorliegenden Ergebnisse ergänzt.

Reaktionsprodukte

Von den Dienophilen, deren Einwirkung auf **1** im molaren Verhältnis 1:1 geprüft wurde (Maleinsäureanhydrid, **2**; 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion, **3**; Tetracyanethen, **8**; Dicyanmaleimid, **9**) nahm **9** eine Sonderstellung dadurch ein, daß es, mit **1** in Nitromethan bei Raumtemperatur vereinigt, sofort mit 94% Ausbeute eine Fällung gab, die sich aufgrund von Schmelzpunkt ($> 320^{\circ}\text{C}$), Löslichkeit (nur in hochpolaren Lösungsmitteln wie Dimethylsulfoxid löslich) und $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum [in $[\text{D}_6]$ DMSO $\delta = 3.38$ (s, 4H), 3.5 (bs, OH), 6.92 (d, 12 Hz, 2H), 7.11 (t, 4 Hz, 2H), 7.26 (m, 2H)] als salzartiges (2-Hydroxyethoxy)tropylium-dicyanmaleimid erwies. Diese Sonderstellung verdankt **9** also dem Umstand, daß es im Unterschied zu den anderen Dienophilen einen aciden Wasserstoff (am Imidstickstoff) besitzt. Die anderen Dienophile reagieren viel langsamer. **2** (< 1 h, 90°C , Nitromethan) und **8** (viele Stunden, 50°C , Benzol oder Aceton) gaben, auch bei unvollständigem Umsatz, komplexe Gemische, in deren $^1\text{H-NMR}$ -Spektren solche charakteristische einfache Signale, wie sie für die Addukte des Typs **A** zu erwarten sind¹¹⁾, nicht auszumachen waren. Stattdessen deuteten starke Absorptionen u. a. um 7 ppm darauf hin, daß möglicherweise auch diese Dienophile gegenüber **1** in erster Linie als (Lewis-)Säuren aufgetreten waren und zunächst eine O-Tropylium-Bindung ionisch aufgebrochen hatten unter letztendlicher Bildung zahlreicher Folgeprodukte. Eine solche ionische Reaktion sollte bei Wahl von weniger polaren Lösungsmitteln langsamer werden und eventuell gegenüber weniger polaren Reaktionen zurücktreten. Tatsächlich wurden für die Umsetzung von **2** mit **1** in Toluol statt in Nitromethan mehrere Stunden bei 110°C benötigt, und es entstand neben einem Produktgemisch, das dem in Nitromethan gebildeten ähnelt, zu ca. 60% ($^1\text{H-NMR}$) das

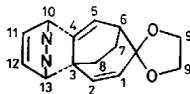


Cycloaddukt **4a**, das sich kristallin isolieren ließ. **4a** ist unter den genannten Reaktionsbedingungen in Nitromethan oder Toluol in Gegenwart von **2** völlig stabil, wie in besonderen Versuchen mittels $^1\text{H-NMR}$ sichergestellt wurde. Schließlich gab das letzte der vier Dienophile, **3**, mit **1** sogar im polaren Aceton in hoher Ausbeute (86% durch Kristallisation isoliert) das zu **4a** analoge **4b**¹⁰. Die milden Bedingungen dieser Umsetzung (ca. 15 min bei 56°C oder 5 h bei Raumtemperatur) reflektieren die besonders hohe Reaktivität von **3**; das Ausbleiben der „ionischen“ Produktgemische ist möglicherweise auf die Ungünstigkeit einer N–O-Bindung, wie sie in der Bildung des Tropylium-Ions aus **1** und **3** zu knüpfen wäre, zurückzuführen.

8 reagierte mit **5** bei 105°C in Toluol nur sehr langsam unter Bildung eines komplexen Produktgemischs. Mit **3** hingegen gab **5** bei Raumtemperatur in Aceton oder Benzol die beiden 2:1-Cycloaddukte **6b** und **7b** im Verhältnis von ca. 3:2 ($^1\text{H-NMR}$) und selbst bei unvollständigem Umsatz kein 1:1-Addukt.

Konstitutionsbestimmungen

Die $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Addukte **4a**, **4b** und **6b**, erhalten bei 60 und bei 270 MHz und aus zahlreichen Spin-Spin-Entkopplungsexperimenten, sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengefaßt. Aus diesen Daten, den analytischen Daten der Addukte und der Annahme, daß die Addukte die intakten σ -Ringgerüste der Edukte enthalten, folgen



Tab. 1. δ -Werte (CDCl_3) aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Verbindungen **4a**, **4b** und **6b**. Weitere δ -Werte für **6b** sind 6.39 (10-H), 6.70 (11-H und 12-H), 5.47 (13-H)

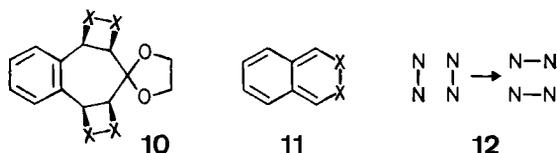
	H in Position									Ph
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
4a	5.20	6.17	3.39	6.47	6.06	3.16	3.76	3.56	4.00 (4H)	—
4b	5.42	6.31	5.09	6.72	6.23	4.85	—	—	3.96 (1H) 4.10 (3H)	≈ 7.30 (5H)
6b	5.45	6.16	—	—	6.47	5.05	—	—	3.98 (1H) 4.16 (3H)	7.34–7.52 (10H)

Tab. 2. J_{HH} -Werte/Hz (CDCl_3) aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Verbindungen **4a**, **4b** und **6b**. Weitere J_{HH} für **6b** sind ≈ 8 (10, 11); ≈ 7 (12, 13); ≈ 0.7 (5, 10); unbestimmt, doch stark gekoppelt (11, 12). Unbestimmt sind ferner die J_{HH} zwischen den 9-H und innerhalb der Phenylgruppen. Alle übrigen nicht aufgeführten J_{HH} -Werte betragen ≈ 0

	H in Positionen											
	1,2	1,3	1,6	2,3	3,4	3,5	3,8	4,5	4,6	5,6	6,7	7,8
4a	11	≈ 0	2.5	8	7.5	≈ 0	2.5	8.5	≈ 0	7.5	2	9
4b	10.5	≈ 0.5	2	7	7	≈ 1	—	8.5	≈ 1	7	—	—
6b	11	—	2	—	—	—	—	—	—	7.5	—	—

die Konstitutionen von **4a** und **4b**. Ebenso, in Verbindung mit den zusätzlichen Befunden, daß in **6b** nach Ausweis der ^{13}C -NMR-Daten drei $\text{H}-\text{C}_{\text{tert.}}$ -N- und eine $\text{C}_{\text{quart.}}$ -N-Anordnung vorliegen, und daß die Innerheit von **6b** gegenüber überschüssigem **3** eine 1,3-Cyclohexadien-Gruppierung ausschließt, folgt die Konstitution von **6b**.

Das ^1H - wie auch das ^{13}C -NMR-Spektrum von **7b** verraten zweizählige Symmetrie des Moleküls: ^1H -NMR: δ (CDCl_3) = 3.63 und 3.76 (AA'BB'-System mit $J_{\text{AB}} = J_{\text{AB}'} = +6.5$ Hz), 4.61 und 5.93 (doppeltes AB-System (4H) mit $J_{\text{AB}} = 7.5$ Hz) und ca. 7.45 (14H). Sowohl das gleichartige Vorzeichen von J_{AB} und $J_{\text{AB}'}$ im AA'BB'-System der Ethylenacetalbrücke (geminale H besitzen negative, vicinale H positive J_{HH}) wie die Nichtäquivalenz der beiden C-Atome der Ethylenacetalbrücke im ^{13}C -NMR-Spektrum schließen eine C_2 -Symmetrie für das Molekül aus, so daß nur C_s -Symmetrie in Frage kommt. Mit dieser Symmetrie, den genannten ^1H -NMR- und den analytischen Daten ist außer den beiden Stereoisomeren von **7b** (*syn*- oder *anti*-Anordnung der beiden X-X-Brücken relativ zueinander) nur noch die Konstitution **10b** vereinbar. Die folgenden Befunde schließen **10b** aus, so daß nur **7b** übrig bleibt: a) Nach Ausweis des ^{13}C -NMR-Spektrums, das 18 Resonanzen aufweist, sind die beiden N-Phenylgruppen nicht äquivalent, denn man findet für alle vier Arten von Phenyl-C-Atomen je zwei Resonanzen, insbesondere also auch für die N-C und für die *p*-C. In **10b** wären beide N-Phenylgruppen äquivalent. b) Das Massenspektrum der Verbindung ist äußerst einfach und weist außer dem Molekülpeak ($m/e = 550$; Hauptpeak) nur noch zwei Massen auf ($m/e = 277$ und 130; je 80% des Molekülpeaks). Die Masse 277 ist 2,3-Dihydro-N-phenyl-2,3-phthalazindicarboximid (**11b**) zuzuordnen und die Masse 130 dem Phthalazin. Für **10b** wäre ein gänzlich anderes Massenspektrum zu erwarten. – Eine weitere mit den Befunden vereinbarte Konstitution, die aus der *syn*-Form von **7b** durch einen cyclischen Bindungsaustausch der N-N-Bindungen entsprechend **12** entstehen könnte, scheidet aus thermochemischen Gründen aus, da sie zwei Vierringe besäße und damit um rund 400 kJ/mol energiereicher wäre als **7b**.



Die relativen Konfigurationen von **4b**, **6b** und **7b** bleiben unbestimmt.

Diskussion

Die Bildung von **4a** und **4b** ist analog zur bereits bekannten Bildung von **4c** aus **1** und $^1\text{O}_2$ ¹²). Während aber die Bildung von **4c** nicht überraschte, da mit $^1\text{O}_2$ (wegen seiner geringen Selektivität⁴) die überwiegende Bildung von Addukten dieses Typs bereits mit anderen Cycloheptatrienen (7-Methoxy-1,3,5-cycloheptatrien⁹) und Cycloheptatrien⁵) beobachtet worden war, war vor Beginn dieser und der parallelen¹⁰) Untersuchung mit anderen Dienophilen das Überwiegen dieses Reaktionswegs u. W. noch nicht beobachtet worden. Wie u. a. in der parallelen Untersuchung bereits ausreichend erläutert wurde^{9,10}), bedeutet dieses Ergebnis, daß a) die Addukte **A** über die Norcaradienfor-

men gebildet werden und b) die Voraussage¹³⁾ zutrifft, daß 7-Alkoxygruppen die Gleichgewichtskonzentrationen der Norcaradien- relativ zu den Cycloheptatrienformen stark herabsetzen.

6b entsteht offensichtlich, da **3** gegenüber Benzol inert ist, durch [4+2]-Cycloaddition von **3** an den Siebenring von **5**, analog wie an den von **1** unter Bildung von **4b**, gefolgt von sehr rascher [4+2]-Cycloaddition eines zweiten Moleküls **3** an den nun entaromatisierten Sechsring. Daß zwischen den Additionen an die Siebenringe von **1** und **5** kein sehr großer Geschwindigkeitsunterschied besteht ($k_1/k_5 \approx 10-40$), obwohl im Fall von **5** die Resonanz eines Benzolrings aufgehoben wird, deutet darauf, daß dieser Additionsschritt in beiden Fällen, **1** und **5**, nur schwach konzertiert ist und durch Angriff von **3** am Siebenring vicinal zur Acetalgruppe beginnt. Dieser Mangel an Konzertiertheit kann auf die Nichtcoplanarität des Diensystems zurückgeführt werden¹⁴⁾.

Für **7b** sind zwei Bildungsweisen denkbar: a) Bildung des 1:1-Cycloaddukts vom Typ **A**, gefolgt von rascher Reaktion mit einem zweiten Molekül **3** unter Aufspaltung des Cyclopropanrings, b) [6+2]-Cycloaddition von **3** an den Siebenring von **5**, gefolgt von rascher [4+2]-Cycloaddition eines zweiten Moleküls **3** an das nun vorliegende hochreaktive *o*-Chinodimethansystem. Bildungsweise a) ist dadurch ausgeschlossen, daß 1,1-Dialkoxy cyclopropanringe durch starke Dienophile wie **8** an der 1,2-Bindung, nicht jedoch an der der Dialkoxygruppe gegenüberliegenden 2,3-Bindung, aufgespalten werden¹⁵⁾, wie man es von einem elektrophilen Angriff des Dienophils am Dreiring auch erwartet. Es verbleibt damit Bildungsweise b). Der erste Schritt dieser Bildungsweise, die [6+2]-Cycloaddition, kann aus Gründen der Orbitalsymmetrie nicht konzertiert sein. Der gleiche Schluß, nämlich Nichtkonzertiertheit, wurde oben aus anderen Gründen für den ersten Schritt der Bildung von **6b** gezogen. Somit beginnt die Bildung beider Addukte, **6b** und **7b**, mit dem gleichen Schritt, nämlich Angriff von **3** an dem dem Spiro-C-Atom benachbarten Siebenring-C-Atom von **5**.

Wir danken dem Direktor an unserem Institut, Herrn Prof. Dr. O. E. Polansky, für sein förderndes Interesse sowie den Herren W. Riemer und J. Bitter für die NMR-spektroskopischen Messungen.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Kofler-Heiztisch; unkorrigiert. – NMR-Spektren: Bruker HX-60-E (¹H, 60 MHz) und WH 270 (¹H, 270 MHz, und ¹³C). – IR-Spektren: Perkin-Elmer 621. – UV-Spektren: Brückl HRS 4001 c. – Analysen: Fa. Dornis und Kolbe, 4330 Mülheim a. d. Ruhr.

Darstellung von **3** nach Lit.¹⁶⁾ Bestimmung der Reinheit von **3** durch Titration mit 1,3-Cyclohexadien in Aceton bei Raumtemp. auf farblos/rot. Reinigung ggf. durch Sublimation im Hochvakuum.

Spiro[7H-benzocyclohepten-7,2'-[1,3]dioxolan] = „8,9-Benzo-1,4-dioxaspiro[4,6]undeca-6,8,10-trien“ (**5**): Analog zur Darstellung von **1**¹⁷⁾ wurde die Lösung von 6.8 g (44 mmol) symm. Benzotropion¹⁸⁾ in 10 ml Dichlormethan mit der Lösung von 12.0 g (63 mmol) Triethyloxonium-tetrafluoroborat in 10 ml Dichlormethan bei 20–35 °C unter Kühlung umgesetzt. Nach Beendigung der exothermen Reaktion fügte man 48 ml Ethylenglycol (z. A. Merck, aus frisch geöffneter Packung) zu, goß nach 12 h bei Raumtemp. (bis hierher unter Feuchtigkeitsausschluß) das festflüssige Reaktionsgemisch auf eine gerührte Suspension von 12.5 g (118 mmol) Natriumcarbonat in 150 ml Hexan, rührte das schäumende Gemisch noch 15 min, trennte die Hexanphase ab und

extrahierte mit 40 ml Ethylenglycol. Der Eindampfrückstand der Hexanphase gab nach Destillation 1.4–4.6 g farbloses Destillat, Sdp. 105–110°C/0.05 Torr, das nach Ausweis des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums aus **5** mit noch 5–20% Benzotropon bestand, Schmp. ca. 22–32°C. Weitere Extraktionen der beiden Ethylenglycolschichten lieferten zunächst überwiegend, zuletzt ausschließlich, Benzotropon. Eine Befreiung von **5** von beigemengtem Benzotropon war weder durch fraktionierte Destillation, die die Komponenten so gut wie nicht trennte, noch durch fraktionierte Kristallisation aus Ether/Hexan bei –20 bis –50°C zu erreichen. Ein ähnliches Ergebnis wurde mit trockenem Triethylamin (70 mmol) an Stelle von Natriumcarbonat erhalten. – UV (*n*-Hexan): λ_{max} (log ϵ) = 258 (4.01), 225 nm (4.80) (zum Vergleich 7*H*-Benzocyclohepten: 253 (3.78, sh), 225 nm (4.69)). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 4.03 (s, 4H), 6.00 und 6.81 (AB-System mit J_{AB} = 11 Hz, schwach weiter aufgespalten, 4H), 7.33 und 7.45 (AA'BB'-System, 4H). Das Signal bei 6.81 fällt genau mit dem Hochfeldsignal des entsprechenden AB-Systems von Benzotropon (6.81 und 7.47) zusammen. – MS (70 eV): m/e = 200 (13%, M^+), 140 (11), 139 (12), 128 (100), <104 (<4). – PE: *IP* = 8.5–9.2, 9.7–11.2, >11.5 eV.

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (200.2) Ber. C 77.98 H 6.04 O 15.98

Gef. C 78.06 H 6.02 O 15.90 Molmasse 202 (kryoskop. in Benzol)

Spiro[bicyclo[3.2.2]nona-3,8-dien-2,2'-[1,3]dioxolan]-6,7-dicarbonsäureanhydrid (4a): Die Lösungen von 6.00 g (39 mmol) **1**¹⁷) und 4.00 g (40 mmol) frisch destilliertem **2** in zusammen 40 ml Toluol (über Molekularsieb getrocknet) wurden vereinigt, wobei ein Farbumschlag von farblos nach gelb auftrat. Die erhaltene Lösung wurde 5 h unter Feuchtigkeitsausschluß und Rückfluß erwärmt, wobei sich ein schwarzbrauner Belag abschied. Dekantieren der braunen Lösung und Eindampfen gab einen teilweise kristallisierenden dunkelbraunen Rückstand. Lösen in 10 ml Essigester und Kristallisation bei –50°C gab in mehreren Anteilen insgesamt 1.37 g (14%), farblos, Schmp. 161–162°C. – $^1\text{H-NMR}$: siehe „Konstitutionsbestimmungen“. – UV (*n*-Hexan): λ_{max} (log ϵ) = 200 (3.33, sh), <190 nm (>3.48). Absorption ab ≤ 250 nm. – IR (unverdünnt): 2970, 2940, 2890, 1850, 1835, 1770, <1400 cm^{-1} . – MS (70 eV): m/e = 248 (M^+ , 15%), 220 (19), 176 (19), 175 (100), ≤ 149 (≤ 16).

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_5$ (248.2) Ber. C 62.90 H 4.87 Gef. C 62.52 H 5.19

Obwohl die Substanz, in Toluol oder Nitromethan gelöst, bei 140°C (in zugeschmolzenen Röhrchen) bzw. 90°C, mit oder ohne zugesetztem **2**, nach Ausweis des $^1\text{H-NMR}$ völlig stabil ist, sinkt ihr Schmp. beim Stehenlassen der Kristalle an der Luft ohne Feuchtigkeitsausschluß rasch ab bis zu einem Schmelzbeginn bei 120°C, ohne daß das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zunächst eine merkbare Veränderung anzeigt. Nach längerer Zeit läßt sich die Entstehung eines Monoethylenglycolesters der der Substanz entsprechenden Dicarbonsäure im $^1\text{H-NMR}$ - und im Massenspektrum (M^+ : m/e = 310) feststellen.

N-Phenylspiro[6,7-diazabicyclo[3.2.2]nona-3,8-dien-2,2'-[1,3]dioxolan]-6,7-dicarboximid (4b): Zur Lösung von 0.90 g (6.0 mmol) **1**¹⁷) in 1 ml Aceton wurde unter Rühren die Lösung von 1.17 g 90proz. **3** (entspricht 6.0 mmol) in 3.5 ml Aceton gegeben, die sich zum Sieden erwärmende Reaktionslösung im Wasserbad gekühlt und bei Raumtemp. weitergerührt. Nach 2 h bildete sich ein dicker Kristallbrei. Absaugen nach 4 d gab 1.52 g (78%) praktisch reines ($^1\text{H-NMR}$) **4b**, farblos, Schmp. 191–200°C (sublimiert ab 183°C), nach Umkristallisieren aus Ethanol Schmp. 200–202°C (Lit.¹⁰) 213°C). Eindampfen der acetonischen Mutterlauge und Digerieren des Rückstands mit Ether gab 0.41 g Kristallat, das abgesaugt und in wenig Chloroform gelöst wurde. Versetzen dieser Lösung mit Ethanol führte zur Ausfällung von 0.24 g farblosem Material ungeklärter Zusammensetzung, Schmp. 224°C (Zers.). Als Eindampfrückstand der Mutterlauge verblieben 0.16 g, zu 90% ($^1\text{H-NMR}$) **4b**, farblos, Schmp. 168–180°C, entspr. 8%. – UV (Ethanol): λ_{max} (log ϵ) = 258 (3.13, sh), 220 nm (4.19). – IR (KBr): 3070, 2970, 2890, 1770, 1705,

1500, 1410, < 1320 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$: siehe „Konstitutionsbestimmungen“. – MS (70 eV): $m/e = 325 (\text{M}^+, 82\%), 253 (48), 206 (54), 164 (100), \leq 150 (\leq 70)$.

$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_4$ (325.3) Ber. C 62.76 H 4.65 N 12.92

Gef. C 61.85 H 4.13 N 13.29 Molmasse 310 (vaporimetr. in Chloroform)

(2-Hydroxyethoxy)propylium-dicyanmaleimid: Die frisch bereitete und von Unlöslichem filtrierte Lösung von 98 mg (0.67 mmol) Dicyanmaleimid (**9**) in 2 ml Nitromethan, mit der von 100 mg (0.67 mmol) **1** in 1 ml Nitromethan bei Raumtemp. vereinigt, schied sofort eine farblose Fällung aus, die abgesaugt und bei 0.1 Torr getrocknet wurde; sie hielt hartnäckig Nitromethan und Feuchtigkeit fest. 127 mg (64%, bezogen auf eingesetztes **1**), Schmp. > 350°C. – $^1\text{H-NMR}$ siehe theoret. Teil.

$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_4$ (297.3) Ber. C 60.60 H 3.73 N 14.14 Gef. C 59.95 H 4.10 N 13.98

N,N'-Diphenylspiro[1,3-dioxolan-2,9'-[3,4,12,13]tetraazatetracyclo[6.3.2.2^{2,5}.0^{1,6}]pentadeca-6,10,14-trien]-3',4': 12',13'-bis(dicarboximid) (**6b**) und *N,N'*-Diphenylspiro[1,3-dioxolan-2,15'-[10,11,13,14]tetraazatetracyclo[6.4.2.1^{9,12}.0^{2,7}]pentadeca-2,4,6-trien]-10',11': 13',14'-bis(dicarboximid) (**7b**)

a) *Ansatz ca. 1:2*: Die Lösung von 202 mg 90proz. (entspr. 0.91 mmol) **5** und 389 mg (2.22 mmol) frisch sublimiertem, reinem **3** in 16 ml Benzol, bei Raumtemp. gerührt, begann nach 20 min langsam farblose Kristalle abzuschneiden. Nach 8 d Stehenlassen bei Raumtemp. wurden 283 mg abgesaugt, nach Ausweis des 270-MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums ein Gemisch von **6b** und **7b** im Verhältnis 1.3:1. Lösen in ca. 10 ml Chloroform in der Wärme, Einengen auf die Hälfte, Kühlen und Anreiben gab 55 mg **7b**, Schmp. > 330°C, farblos. Chromatographie der Chloroformmutterlauge an 8 g Kieselgel (230–400 mesh) mit Essigester gab weitere 65 mg **7b**, gefolgt von **6b**, nach Digerieren mit Aceton 72 mg, Schmp. 279–282°C, farblos. Der Eindampfrückstand (303 mg) der Benzolmutterlauge bestand (nach 270-MHz- $^1\text{H-NMR}$) aus weiteren 40 mg **6b**, 20 mg symm. Benzotropin und in der Hauptmenge aus Substanzen, die nur im Phenylbereich Absorptionen zeigten, mithin Zersetzungsprodukten von **3**.

Mitunter kristallisierte aus der Reaktionslösung zunächst nur **7b**, das leichter lösliche **6b** hingegen erst nach Tagen. In diesen Fällen (z. B. dem untenstehenden) war die Trennung der beiden Komponenten einfacher.

b) *Ansatz ca. 1:1*: Wie zuvor mit 200 mg 90proz. (entspr. 0.90 mmol) **5** und 186 mg (1.06 mmol) **3** in 9 ml Benzol. Absaugen nach 1 d gab 105 mg reines **7b**. Versetzen der Mutterlauge mit Ether gab 66 mg, Schmp. 228–232°C, nach Ausweis des $^1\text{H-NMR}$ bestehend aus Zersetzungsprodukten von **3** und aus **6b** im Gewichtsverhältnis von ca. 2:1. Eindampfen der Mutterlauge hiervon und Digerieren mit Ether gab 84 mg, nach Ausweis des $^1\text{H-NMR}$ ca. 90proz. **6b**, Schmp. 268–275°C. Der Eindampfrückstand der etherischen Mutterlauge hiervon (110 mg) bestand nach Ausweis des $^1\text{H-NMR}$ aus **5**, symm. Benzotropin und Ethylenglycol im molaren Verhältnis 1:2:1.

6b: UV (Ethanol): λ_{max} (log ϵ) = 258 (3.37, sh), 216 nm (4.37). – IR (KBr): 3080, 3000, 2900, 1770, 1720, 1495, 1405, < 1300 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$: siehe „Konstitutionsbestimmungen“. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 155.7, 155.1, 151.0, 150.4, 143.4$ (je ein s), 132.1 (d, $J = 167$ Hz), 131.5, 131.3 (je ein s, (N)– C_{Phenyl}), 130.8 (d, $J = 176$ Hz), 129.2, 129.0, 128.5, 128.2, 125.9, 125.5 (je ein d, $J = 163$ –164 Hz), 120.4 (d, $J = 175$ Hz), 104.5 (s), 66.8, 64.8 (2mal je ein t, $J = 151$ Hz), 61.8 (s), 55.1 (d, $J = 164$ Hz), 55.0 (d, $J = 148$ Hz), 52.8 (d, $J = 158$ Hz). Zwei weitere Resonanzen fallen möglicherweise mit den Signalen bei 129.2 und 129.0 zusammen. – MS (70 eV): $m/e = 550 (\text{M}^+, 1\%), 478 (0.5), 388 (0.4), 374 (1), 323 (22), 322 (40), 128 (15), 119 (100), \leq 92 (\leq 20)$.

7b: UV (Ethanol): λ_{max} (log ϵ) = 270 (3.40), 264 (3.40), 220 nm (4.60). – IR (KBr): 3060, 2990, 2900, 1785, 1770, 1728, 1495, 1408, < 1300 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ und MS: siehe „Konstitu-

tionsbestimmungen“ – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 157.0, 151.9, 133.1$ (je ein s), $131.7, 131.5$ (je ein s, (N) – C_{Phenyl}), $129.4, 129.3, 129.2, 128.7, 128.2, 125.9, 125.8, 125.5$ (je ein d, $J = 162 - 164$ Hz), 112.6 (s), $67.9, 63.2$ (je ein t, $J = 152$ Hz), $63.0, 54.6$ (je ein d, $J = 153$ Hz).

$\text{C}_{29}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{O}_6$ (550.5)

Ber. C 63.27 H 4.03 N 15.27

6b: Gef. C 62.50 H 3.96 N 15.65 Molmasse 535 (vaporimetr. in CHCl_3)

7b: Gef. C 62.66 H 4.04 N 15.50

- ¹⁾ K. Alder und G. Jacobs, Chem. Ber. **86**, 1528 (1953); G. H. Wahl, J. Org. Chem. **33**, 2158 (1968); L. A. Paquette und L. M. Leichter, ebenda **39**, 461 (1974); J. Daub, J. Kappler, K. P. Krenkler, S. Schreiner und V. Trautz, Liebigs Ann. Chem. **1977**, 1730.
- ²⁾ H. Ishitobi, H. Tanida, K. Tori und T. Tsuji, Bull. Chem. Soc. Jpn. **44**, 2993 (1971); H. D. Scharf, Angew. Chem. **86**, 567 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 520 (1974).
- ³⁾ D. Bellus, G. Helferich und C. D. Weis, Helv. Chim. Acta **54**, 463 (1971).
- ⁴⁾ A. A. Gorman, G. Lovering und M. A. J. Rodgers, J. Am. Chem. Soc. **101**, 3050 (1979), und dort zitierte Literatur; B. M. Monroe, ebenda **103**, 7253 (1981).
- ⁵⁾ W. Adam und M. Balci, J. Am. Chem. Soc. **101**, 7537 (1979); W. Adam und H. Rebollo, Tetrahedron Lett. **22**, 3049 (1981).
- ⁶⁾ I. Tabushi, H. Yamada, Z. Yoshida und H. Kuroda, Tetrahedron Lett. **1971**, 1093.
- ⁷⁾ G. Kresze und H. Bathelt, Tetrahedron **29**, 2219 (1973).
- ⁸⁾ G. O. Schenck und H. Ziegler, Liebigs Ann. Chem. **584**, 221 (1953).
- ⁹⁾ W. Adam, M. Balci und B. Pietrzak, J. Am. Chem. Soc. **101**, 6285 (1979).
- ¹⁰⁾ G. Welt, E. Wolf, P. Fischer und B. Föhlisch, Chem. Ber. **115**, 3427 (1982).
- ¹¹⁾ Beobachtungen der Autoren an zahlreichen Addukten des Typs A.
- ¹²⁾ A. Mori und H. Takeshita, Koen Yoshishu **1979**, 37 [Chem. Abstr. **92**, 197979e (1980)].
- ¹³⁾ R. Hoffmann, Tetrahedron Lett. **1970**, 2907; H. Günther, ebenda **1970**, 5173; J. J. Tufariello, J. H. Chang und A. C. Bayer, J. Am. Chem. Soc. **101**, 3315 (1979); G. R. Krow, J. Reilly, D. M. Fan, J. Marakowski und K. C. Ramey, ebenda **98**, 3636 (1976). Das von S. W. Staley, M. A. Fox und A. Cairncross, ebenda **99**, 4524 (1977), gefundene scheinbare Gegenbeispiel ist wohl durch die ungeeignete Orientierung des freien Elektronenpaars am Aminstickstoff (spiegelsymmetrische Konformation) bedingt; mit OR-Gruppen ist immer ein freies Elektronenpaar geeignet orientiert.
- ¹⁴⁾ Ein Präzedenzfall hierfür ist die thermische, bei -20°C verlaufende Cycloaddition von **3** in Hexan an das stark nichtcoplanare 1,3-Dien *cis,trans*-1,3-Cyclooctadien, die dasselbe spiegelsymmetrische [4 + 2]-Addukt, jedoch bei wesentlich tieferen Temperaturen, liefert wie die Cycloaddition von **3** an *cis,cis*-1,3-Cyclooctadien und die daher aus Gründen der Orbitalsymmetrie nicht konzertiert sein kann (unveröffentl. Beobachtungen durch die Autoren). Siehe auch R. Huisgen, W. E. Konz und U. Schnegg, Angew. Chem. **84**, 765 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 715 (1972); W. Adam, L. A. Arias und O. De Lucchi, Tetrahedron Lett. **23**, 399 (1982).
- ¹⁵⁾ A. A. P. Noordstrand, H. Steinberg und Th. J. DeBoer, Tetrahedron Lett. **1975**, 2611.
- ¹⁶⁾ R. C. Cookson, S. S. Gupte, I. D. R. Stevens und C. T. Watts, Org. Synth. **51**, 121 (1971).
- ¹⁷⁾ H. E. Simmons und T. Fukunaga, J. Am. Chem. Soc. **89**, 5208 (1967).
- ¹⁸⁾ M. J. Cook und E. J. Forbes, Tetrahedron **24**, 4501 (1968).

[56/83]