

Antiaromatische Verbindungen, 23¹⁾Cycloaddition von *N*-Acyliminen an Cyclobutadiene

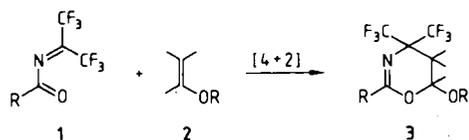
Gisbert Michels, Michael Hermesdorf, Jürgen Schneider und Manfred Regitz*

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern,
Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

Eingegangen am 23. März 1988

Die Cyclobutadiene **4a, b** addieren die Benzaldehydimine **5a bis c** zu den Oxaazabicyclo[4.2.0]octadienen **6a–e**. Unter thermischen Bedingungen (150–170°C) isomerisieren diese in jedem Fall zu 2-Azabicyclo[2.2.0]hexenen (**7a, e, d** und/bzw. **8a, b, d, e**), die sich nur in der Konfiguration an C-3 unterscheiden. Säurekatalysierte Isomerisierungen von **6a–e** (Chloroform/Trifluoressigsäure bzw. Kieselsäure) führen letztlich ebenfalls zur Bildung von **8a–e**. Auch die Umsetzung der *N*-Acylimine von Hexafluoroacetone (**1a–c**) mit dem Cyclobutadien **4a** führt zur Bildung von Oxaazabicyclo[4.2.0]octadienen (**11a–c**). Einzige Ausnahme ist die ein tricyclisches Isomer liefernde Reaktion **4a + 1d** → **12d**. Die Umsetzung von **4a** mit den *N*-Alkoxy-carbonyl-substituierten Iminen **5d** und **1e** bringt mit der Bildung der 3-Azatricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexane **15a** und **b** ein ungewöhnliches Resultat. Beide Tricyclen lassen sich in bicyclische Isomere (**8f, 13e**) umwandeln.

Kinetisch stabilisierte Cyclobutadiene wie **4a** und **b** sind ausgesprochen cycloadditionsfreudig gegenüber Mehrfachbindungssystemen, wie Untersuchungen mit akzeptorsubstituierten Acetylenen^{2–5)}, Nitrilen⁶⁾, Phosphaalkinen⁷⁾ und aktivierten Carbonylverbindungen^{8–10)} erkennen lassen. In der vorliegenden Arbeit gehen wir der Frage nach, ob die gleichen Antiaromaten mit akzeptorsubstituierten Iminen zu Bicyclen reagieren. Wir haben uns für die elektronenarmen Cycloadditionspartner **1**¹¹⁾ und **5**¹²⁾ entschieden, da z. B. **4a** mit Benzaldehyd-*N*-methylimin überhaupt nicht reagiert.



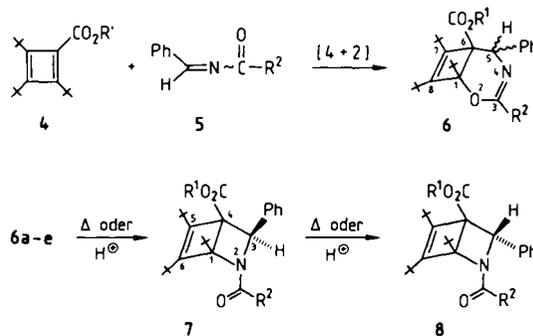
Sterisch weniger anspruchsvoll substituierte Cyclobutadiene gehen mit den C/N-Doppelbindungen von Isocyanaten¹³⁾, Isopyrazolen¹⁴⁾ und Tetrazinen¹⁵⁾ bereitwillig Diels-Alder-Reaktion ein. Es ist ferner bekannt, daß *N*-Acylimine des Typs **1** mit Enolethern **2** [4 + 2]-Cycloaddition zu den Dihydro-1,3-oxazinen **3** eingehen¹⁶⁾. Für die geplanten Umsetzungen durfte man also vergleichbare Primäraddukte erwarten¹⁷⁾.

Cycloaddition der *N*-Acylimine **5a–c** an **4a, b**

Setzt man die Cyclobutadiene **4a** und **b** mit den acylierten Benzaldehydiminen **5a–c** in Benzol bzw. Pentan bei Raumtemperatur um, so erhält man nach Umkristallisieren oder chromatographischer Aufarbeitung der Rohprodukte die 2-Oxa-4-azabicyclo[4.2.0]octa-3,7-diene **6a–e** (51–70%).

Antiaromatic Compounds, 23¹⁾. – Cycloadditions of *N*-Acylimines to Cyclobutadienes

The cyclobutadienes **4a, b** add the benzaldehyde imines **5a–c** to yield the oxaazabicyclo[4.2.0]octadienes **6a–e**. Under thermal conditions (150–170°C) these isomerize in each case to 2-azabicyclo[2.2.0]hexenes (**7a, c, d** and/or **8a, b, d, e**), which differ only in the configuration at C-3. Acid-catalyzed isomerization reactions of **6a–e** (chloroform/trifluoroacetic acid) finally end up also in the formation of **8a–e**. The reaction of the *N*-acylimines of hexafluoroacetone (**1a–c**) with the cyclobutadiene **4a** leads also to the formation of oxaazabicyclo[4.2.0]octadienes (**11a–c**). The only exception is the reaction **4a + 1d** → **12d**, which produces a tricyclic isomer. The reaction of **4a** with the *N*-alkoxycarbonyl-substituted imines **5d** and **1e** produces an unusual result with the formation of the 3-azatricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexanes **15a** and **b**. Both tricyclic compounds can be transformed into bicyclic isomers (**8f, 13e**).



4	a	b	5	a	b	c
R ¹	tBu	Me	R ²	Me	CH ₂ tBu	Ph

6–8	a	b	c	d	e
R ¹	Me	Me	tBu	tBu	tBu
R ²	CH ₂ tBu	Ph	Me	CH ₂ tBu	Ph

Der Heterobicyclus **6c** läßt sich nach den zuvor erwähnten Methoden nicht analysenrein erhalten, wohl aber spektroskopisch charakterisieren. Bei der Umsetzung **4a + 5b** wird neben dem Dihydro-1,3-oxazin **6d** (56%) noch das isomere 2-Azabicyclo[2.2.0]hex-5-en **7d** (10%) erhalten. Führt man dagegen die gleiche Reaktion in siedendem Benzol aus, so läßt sich nur noch **7d** (24%) auf gleiche Art aus dem dann komplexen Produktgemisch rein isolieren.

Thermische und säurekatalysierte Isomerisierungen von 6a–e

Probleme bei der Reindarstellung des aus **4a** und **5a** hervorgehenden Adduktes **6c** (dieses ist thermisch nicht stabil, wie Kristallisationsversuche zeigen, und verändert sich auch bei Chromatographieversuchen an saurem Trägermaterial) sowie das Auftreten der bicyclischen Isomeren **6d** und **7d** bei der Umsetzung des gleichen Cyclobutadiens mit **5b** waren Anlaß für uns, gezielt das Verhalten von **6a–e** gegenüber Temperatureinfluß und Säurekatalyse zu untersuchen.

Die Thermolyse der Oxaazabicyclo[4.2.0]octadiene **6a–e** erfolgt ohne Lösungsmittel. Bei Temperaturen von 150–160°C isomerisieren **6a, c** und **d** in hohen Ausbeuten zu den Azabicyclo[2.2.0]hexenen **7a, c** und **d** (α -Isomere). Erhitzt man diese weiter auf 175°C, so schließt sich im Falle von **7a** und **d** noch eine mit Konfigurationsumkehr an C-3 verbundene Isomerisierung zu **8a** und **d** an (β -Isomere); **7c** ist unter diesen Bedingungen stabil und geht ab 190–200°C unspezifische Zersetzung ein. Die Oxaazabicyclen **6b** und **e** ($R^2 = Ph$) liefern bei 170 bzw. 150°C direkt die β -Isomeren **8b** und **e**, ohne daß entsprechende α -Isomere nachgewiesen werden können. Dennoch muß man davon ausgehen, daß auch hier die Sequenz **6** \rightarrow **7** \rightarrow **8** durchlaufen wird. Vermutlich wird auch das aus der Reaktion **4a** + **5b** neben **6d** hervorgegangene **7d** durch nachträgliche Umlagerung und nicht durch direkte Cycloaddition gebildet.

Auf die Säureempfindlichkeit der Oxaazabicyclo[4.2.0]octadiene wurden wir – wie schon angedeutet – aufmerksam, als rohes **6c** bei der Chromatographie an Kieselgel die Isomeren **7c** und **8c** (Produktverhältnis 1:7) lieferte. Im NMR-Versuch wurde zusätzlich gezeigt, daß **7c** bei Katalyse durch Trifluoressigsäure recht vollständig in **8c** umgewandelt wird. Die Verallgemeinerung dieser Beobachtungen führte dann zur glatten, sauren Isomerisierung von **6a, b, d** und **e** zu **8a, b, d** und **e** (79–100%) in Chloroform bei Raumtemperatur in Gegenwart von bis zu 10% Trifluoressigsäure. Hierbei treten markante Unterschiede in den Reaktionszeiten auf. Kontrolliert man die Reaktion **6b, e** \rightarrow **8b, e** ¹H-NMR-spektroskopisch, so beobachtet man intermediär Signale, die sich zwanglos den α -Isomeren **7b, e** zuordnen lassen.

Strukturargumente für die Isomeren 6, 7 und 8

Die Konstitutionsaufklärung der Cycloaddukte **6** sowie der Ringverengungsprodukte **7** und **8** profitiert in erster Linie von der für **8a** durchgeführten Kristallstrukturanalyse¹⁷; sie legt insbesondere die Konfiguration an C-3 (β -Isomer) fest.

Außer den mit den Primärprodukten **6** ausgeführten Isomerisierungsversuchen sprechen vor allem spektroskopische Argumente für deren Konstitution. Daß der Angriff der Hetero-1,3-diene **5** an einer estersubstituierten Kante der Antiaromaten erfolgt, wird durch die geringe Differenz der chemischen Verschiebungen ($\Delta\delta \leq 2.2$) der beiden olefinischen Kohlenstoffe C-7 und C-8 ($\delta = 150.6–151.3$ bzw. $152.2–153.0$) belegt. Hätte die Cycloadditionsreaktion an einer Kante von **4** mit zwei *t*Bu-Gruppen stattgefunden, so

würde man $\Delta\delta$ -Werte von etwa 20 erwarten¹⁸. Die Tieffeldverschiebung des Signals des *tert*-butylsubstituierten Brückenkohlenstoffs C-1 ($\delta = 92.2–93.6$) relativ zu C-6 ($\delta = 67.8–71.6$) legt die Regiochemie der Hetero-Diels-Alder-Reaktion eindeutig fest¹⁹. Sie entspricht im übrigen auch den Polaritäten in Dienophil und Hetero-1,3-dien.

Die Hochfeldverschiebung des Signals des ursprünglichen Azomethinprotons von **5** ($\delta = 8.43–8.92$) bis zu $\delta = 5.27–5.48$ in **6** macht deutlich, daß die C/N-Doppelbindung an der Reaktion beteiligt war. Hierfür spricht auch, daß in den ¹³C-NMR-Spektren von **6** anstelle der bei reichlich tiefem Feld auftretenden Azomethinkohlenstoffe jetzt Resonanzen bei $\delta = 61.5–62.9$ ($^1J_{C,H} = 140–141$ Hz) für C-5 erscheinen. Als indirekter Hinweis auf die Beteiligung des Hetero-1,3-dien-Sauerstoffs an der Reaktion ist die bereits zuvor erwähnte relative Tieffeldlage des Signals von C-1 in **6** im Vergleich zu entsprechenden Signalen von **7** und **8** ($\delta = 86.1–87.2$) zu werten. Die Absorptionen von C-3 liegen im Bereich von $\delta = 157.6–161.5$.

Die Konfiguration an C-5 der Oxaazabicyclen **6** muß offenbleiben. Da man in allen Fällen aber nur ein Isomer findet, darf man schließen, daß diese einheitlich, d.h. α - oder β -konfiguriert sind.

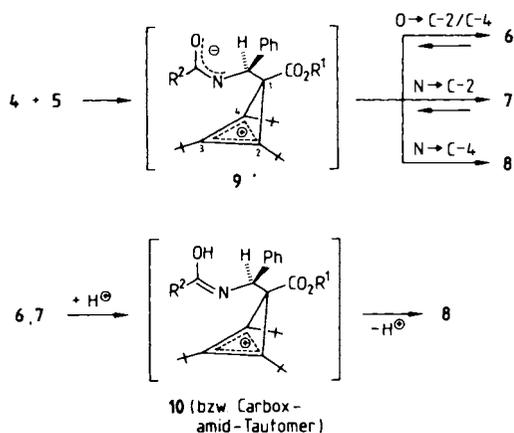
Alle Isomeren der Reihen **7** und **8** weisen gute Übereinstimmung in den chemischen Verschiebungen auf, so daß sie das gleiche Bicyclensystem wie das durch Kristallstrukturanalyse abgesicherte **8c**¹⁷ besitzen müssen. Unterschiede zu den Primäraddukten **6** treten in den Resonanzen der Brückenkohlenstoffe hervor, die mit $\delta = 86.1–87.3$ (C-1) und $\delta = 55.5–55.9$ (C-4) generell bei höherem Feld erscheinen. Die Signale der Carboxamid-Kohlenstoffe ($\delta = 169.5–176.8$) liegen im Vergleich zum Iminkohlenstoff C-3 von **6** bei tieferem Feld.

Die Konfigurationsbestimmung an C-3 in den Bicyclen **7** und **8** profitiert natürlich auch von dem strukturell abgesicherten **8c**¹⁷. Bei den β -Isomeren **8** gelangt die 5-ständige *t*Bu-Gruppe in den Anisotropiebereich des an C-3 gebundenen Phenylrestes, was eine markante Hochfeldverschiebung gegenüber den anderen *tert*-Butylresten zur Folge hat [z.B. **8c**: $\delta = 0.72$ (*5-t*Bu), 1.24, 1.47 (*1-* bzw. *6-t*Bu)]. Steht dagegen der Phenylrest in der α -Position, so erfahren konsequenterweise die Esterreste in den ¹H-NMR-Spektren eine gleichgerichtete Verschiebung [z.B. **7c**: $\delta = 1.39$; **8c**: $\delta = 1.53$ (jeweils *t*Bu)]. Die α/β -Isomeren **7** und **8** zeigen auch markante Unterschiede in den Resonanzen für 3-H (**7**: $\delta = 4.90–5.00$; **8**: $\delta = 5.72–6.07$).

Mechanistische Betrachtung

Eine einheitliche Deutung für die Bildung der Primärprodukte **6** sowie für die Isomerisierungen **6** \rightarrow **7** \rightarrow **8** ist möglich, wenn man für alle Prozesse Homocyclopropenyl-Intermediate gemäß **9** und **10** annimmt. Solche Kationen können sich, wie eindeutig belegt ist, aus Cyclobutadienen und Elektrophilen bilden²⁰. Im vorliegenden Fall käme **9** durch nucleophilen Angriff von C-1 in **4** am Iminkohlenstoff von **5** zustande; Ringschluß des ursprünglichen Carbonylsauerstoffs mit C-2 bzw. C-4 liefert die Oxaazabicyclen **6**.

Der Ringschluß **9** \rightarrow **6** muß reversibel sein, wie die thermischen Isomerisierungen zu **7** und **8** nahelegen. Unter diesen Bedingungen entstandenes **9** geht durch Bindungsbildung zwischen Stickstoff und

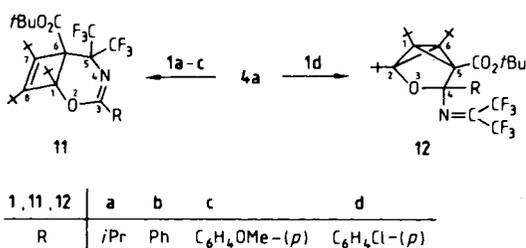


C-2 in die α -Isomeren **7**, durch den gleichen Schritt mit C-4 in die β -Isomeren **8** über. Da sich zunächst entstehende α -Isomere beim Erhitzen auf höhere Temperaturen in die offenbar thermodynamisch stabileren β -Isomeren umlagern, muß auch der Ringschluß $N \rightarrow C-2$ reversibel sein.

Die protonenkatalysierte Isomerisierung **6** \rightarrow **8** folgt einem ähnlichen Schema, wobei man zunächst *O*-Protonierung mit anschließender Ringöffnung (\rightarrow **10**) annehmen muß; Bindungsbildung gemäß $N \rightarrow C-4$ mit nachfolgender Deprotonierung schließt den Vorgang ab. Entsprechendes gilt für die H^+ -katalysierte Reaktion **7** \rightarrow **8**, dort erfolgt der Primärschritt aber vermutlich am Stickstoff [\rightarrow **10**, $R^2-CO-NH$ anstatt $R^2-C(OH)=N$].

Cycloaddition von **1a–d** an **4a**

Die 2-Acylimino-hexafluorpropane **1a–c** addieren sich – in Anlehnung an bisherige Ergebnisse – an das Cyclobutadien **4a** zu den Oxaazabicyclo[4.2.0]octadienen **11a–c** (59–84%), die teils schon aus der Reaktionslösung ausfallen. Unerwartet ist dagegen das Resultat der Umsetzung **1d** + **4a**, die das 3-Oxatricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan **12d** liefert. Wir haben keine Hinweise dafür, daß bei diesen Cycloadditionen nennenswerte Anteile des jeweils anderen Isomeren gebildet werden. Sicher hat von allen hier eingesetzten 2-Acylimino-hexafluorpropanen **1d** die größte Carbonylreaktivität. Es verhält sich gegenüber **4a** so wie durch Akzeptorgruppen aktivierte Ketone^{8,9)}.



Die Konstitution von **12d** ergibt sich aus den ¹³C-NMR-Daten. Vergleicht man die Resonanzen der Gerüstkohlenstoffe [$\delta = 49.9, 50.2$ (C-1/C-6), 88.9 (C-2), 93.8 (C-4) und 58.8 (C-5)] mit denen eines kristallstrukturanalytisch abgesicherten 3-Oxatricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexans²¹⁾, so stellt man gute Übereinstimmung fest. Das Signal bei $\delta = 147.2$ (² $J_{C,F} = 40$ Hz) beweist zudem die Existenz einer intakten Azo-

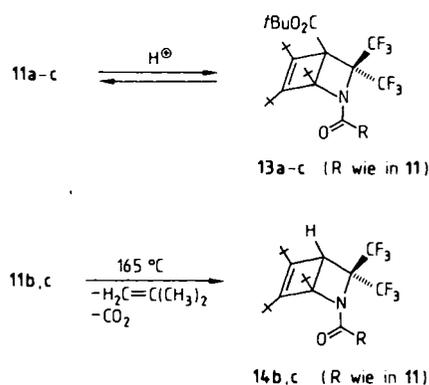
methingruppe, die nur auftreten kann, wenn die Cycloaddition ausschließlich an der CO-Gruppe von **1d** stattgefunden hat.

Für die Oxaazabicyclen **11a–c** gelten die bereits für **6a–e** aufgeführten ¹³C-NMR-spektroskopischen Strukturargumente. Sie harmonisieren auch hier mit der Cycloaddition der Hetero-1,3-diene an eine estersubstituierte Seite von **4a** mit der vorgegebenen Regiochemie und bedürfen keiner Interpretation. Schließlich belegen die Absorptionen für C-3 ($\delta = 162.1–169.1$) und C-5 [$\delta = 73.9–74.7$ (² $J_{C,F} = 25.4–25.8$ Hz)] eindeutig, daß **1a–c** als 1,3-Heterodiene in die Reaktion eingegangen sind. Säurekatalysierte und thermische Ringverengungsreaktionen runden das Bild ab.

Reaktionen von **11a–c**

Ebenso wie **6a–e** isomerisiert der Oxaazabicyclus **11a** unter Ringverengung zum 2-Acyl-2-azabicyclo[2.2.0]hexen **13a** (90%), wenn man die Chloroformlösung bei 60°C mit Trifluoressigsäure behandelt. Für **11b** und **c** gilt dies nur mit Einschränkung: In beiden Fällen erhält man unter vergleichbaren Bedingungen nur Gleichgewichtseinstellungen mit **13b** und **c**, wobei die Edukte im Verhältnis 65:35 bzw. 73:27 jeweils überwiegen; nachträglicher Säurezusatz ändert, wie für **11b** \rightleftharpoons **13b** gezeigt wurde, die Zusammensetzung erwartungsgemäß nicht. Da die Äquilibrierung sehr langsam erfolgt (2 d, 55°C), läßt sich das Isomerengemisch **11c/13c** chromatographisch auftrennen. Als Beleg für die Reversibilität der Isomerisierung muß die Einstellung des Gleichgewichtes **11c** \rightleftharpoons **13c** auch von **13c** aus unter authentischen Bedingungen gelten.

Bei thermischer Belastung (14 h, 165°C) beobachtet man bei **11b** und **c** zwar auch den Übergang des 2-Oxa-4-azabicyclo[4.2.0]octadien-Skeletts in das 2-Azabicyclo[2.2.0]hexen-System, doch ist die Umlagerung noch mit der Abspaltung des Esterrestes verknüpft (\rightarrow **14b,c**). Für die Reaktion **11c** \rightarrow **14c** haben wir ¹H-NMR-spektroskopisch gezeigt, daß **13c** als Zwischenstufe auftritt.



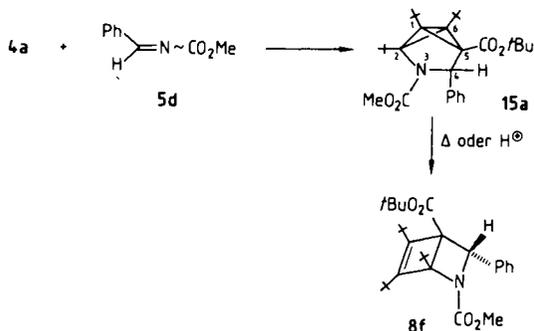
In den für **13a,c** und **14b,c** gemessenen ¹³C-NMR-Spektren brauchen die Resonanzen für C-1, C-5 und C-6 nicht diskutiert zu werden. Das Signal des CF₃-substituierten C-3 ($\delta = 67.7–75.0$) ist durch ² $J_{C,F}$ -Kopplungen von 25.1–28.6 Hz aufgespalten. Das Fehlen des Esterrestes in **14b,c** macht sich zunächst in einer Hochfeldverschiebung

des C-4-Signals ($\delta = 44.2, 44.0$) relativ zur entsprechenden Absorption von **13a,c** ($\delta = 61.9, 61.7$) bemerkbar. Die Zuordnung dieser Resonanz von **14b,c** wird durch $^1J_{C,H}$ -Kopplungen bestätigt. Die für das System **6/7/8** angestellten mechanistischen Betrachtungen dürften auch hier gelten.

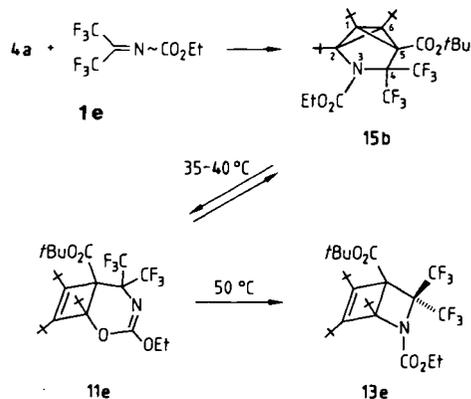
Azatricyclohexane **15a,b**

In Anlehnung an die bisherigen Ergebnisse aus den Umsetzungen der Cyclobutadiene **4a** und **b** mit den *N*-Acyliminen **1** bzw. **5** erwartet man, daß aus **4a** mit **5d** ein 2-Oxa-4-azabicyclo[4.2.0]octadien gemäß **6** gebildet wird. An dessen Stelle erhält man aber das 3-Azatricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan **15a**, den unseres Wissens ersten Vertreter dieses Verbindungstyps. Eine plausible Erklärung für die Abweichung vom üblichen Verhalten kann nicht gegeben werden. Sauerstoffanaloga (**15a**, O statt NCO₂Me, Substituenten in 4-Position wie in der eingesetzten Carbonylverbindung) sind wohl bekannt und aus Reaktionen von **4a** mit CO-Verbindungen direkt^{8-10,22)} oder aber durch nachträgliche Isomerisierung von 2-Oxabicyclo[2.2.0]hexenen^{8,9,21)} erhalten worden.

Der Azatricycclus **15a** geht in Benzol/Chloroform (also vermutlich im Beisein von Spuren Chlorwasserstoff) bei Raumtemperatur quantitativ in das bicyclische Isomer **8f** über. Die gleiche Isomerisierung spielt sich auch beim längeren Erwärmen von **15a** in Hexadeuteriobenzol ab.



Im 1H -NMR-Spektrum von **15a** tritt ein Singulett bei $\delta = 5.10$ auf, das dem 4-ständigen Wasserstoff zugeordnet wird: Seine relative Hochfeldlage ist nur erklärbar, wenn sich der [2 + 2 + 2]-Cycloadditionsprozeß unter Beteiligung der Azomethingruppe von **5d** abgespielt hat. Für die tricyclische Produktstruktur spricht vor allem, daß im ^{13}C -NMR-Spektrum von **15a** neben den Gerüstkohlenstoffen nur sp^2 -hybridisierte C-Atome vorkommen, die eindeutig Carbonyl- oder Aromatenkohlenstoffen zuzuordnen sind. Denkbare bicyclische Alternativen sind damit ausgeschlossen. Neben Singulett bei $\delta = 48.5$ (C-1), 49.7 (C-6) und 77.2 (C-2) geben sich die Kohlenstoffe C-4 ($\delta = 61.9, ^1J_{C,H} = 148$ Hz) und C-5 ($\delta = 51.9, ^2J_{C,H} = 3.4$ Hz) eindeutig an den H-Kopplungen zu erkennen. Insgesamt harmonisieren die chemischen Verschiebungen aller Gerüstkohlenstoffe recht gut mit denen eines durch Kristallstrukturanalyse abgesicherten 3-Oxatricycclus (**15a**, O statt NCO₂Me, 4-Ph statt 4-H)²¹⁾.



Das aus **4a** und **1e** gebildete Azatricyclohexan **15b** zeigt die gleichen strukturtypischen Resonanzen wie **15a**, wobei nur das C-4-Signal aufgrund des Akzeptorcharakters der CF₃-Gruppen eine Tieffeldverschiebung erfährt. Hinzu kommt, daß C_s-Symmetrie die Absorptionen von 1-*t*Bu/6-*t*Bu, C-1/C-6 und auch der beiden Trifluormethylreste in den entsprechenden NMR-Spektren übereinstimmend werden läßt.

Wie **15a** ist auch **15b** empfindlich gegenüber Temperatur und Säureeinfluß. Bereits beim Erwärmen auf 35–40°C in Benzol (NMR-Versuch) bildet sich ein Gleichgewicht mit **11e** aus (Verhältnis 60:40, ^{19}F -NMR-spektroskopisch). Schon bei 50°C folgt eine abschließende, irreversible Isomerisierung zum 2-Azabicyclo[2.2.0]hexen **13e** (100%). Zum gleichen Ergebnis gelangt man, wenn **15b** mit Trifluoressigsäure in Benzol bei Raumtemperatur behandelt wird.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie schulden wir Dank für finanzielle Unterstützung. – G. M. dankt der Landesregierung von Rheinland-Pfalz für ein Graduiertenstipendium. – Frau M. Alester hat uns mit der Durchführung der Elementaranalysen unterstützt.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte (unkorrigiert): Kupferblock (Aufheizrate 3°C/min). – Elementaranalysen: Perkin-Elmer Analyser 240. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 710 B. – 1H -NMR-Spektren: Varian EM 390, Bruker WP 200 (Tetramethylsilan als interner Standard). – ^{13}C -NMR-Spektren: Bruker WP 200 (Tetramethylsilan als interner Standard). – ^{19}F -NMR-Spektren: Varian EM 390 (Hexafluorbenzol als interner Standard). – Säulenchromatographie: Kieselgel der Firma Macherey und Nagel (0.063–0.2 mm); Flash-Chromatographie²³⁾: Kieselgel der Firma ICN-Biomedicals (32–63 μ m), Arbeitsdruck 0.4–0.7 bar; die Trennungen wurden an DC-Fertigfolien Polygram Sil G/UV₂₅₄ mit den für die Chromatographie verwendeten Fließmitteln kontrolliert. – Die Umsetzungen der Cyclobutadiene **4a** und **b** wurden unter Argon im Schlenk-Rohr ausgeführt; die Reaktionsgefäße wurden zuvor evakuiert, ausgeheizt und mit Argon belüftet. – Die Lösungsmittel waren wasserfrei und unter Argon destilliert sowie aufbewahrt; der Petrolether hatte einen Siedebereich von 30–75°C.

Ausgangsverbindungen: Cyclobutadiene **4a** und **b**²⁾; *N*-Acylimine **1** und **5**^{11,12)}.

Cycloaddition von 5a–c an 4a,b

1,7,8-Tri-*tert*-butyl-3-(2,2-dimethylpropyl)-5-phenyl-2-oxa-4-azabicyclo[4.2.0]octa-3,7-dien-6-carbonsäure-methylester (**6a**): Die Lösung von 1.00 g (3.60 mmol) **4b** und 0.73 g (3.60 mmol) **5a** in 10

ml Benzol wird 2.5 d bei 20°C belassen (Aufhellung), bei 20°C/20 mbar eingedampft und der gelbe Rückstand an 110 g Kieselgel (Säule 120 × 2 cm) mit 500 ml Hexan/Ether (4:1) chromatographiert. Ausb. 0.88 g (51%) farblose Kristalle vom Schmp. 130°C. — IR (KBr): 1725 cm⁻¹ (CO), 1695 (C=N). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.76, 1.01, 1.20, 1.33 (jeweils s, jeweils 9H, *t*Bu), 2.25 (s, 2H, 3-CH₂), 3.67 (s, 3H, Me-Ester), 5.27 (s, 1H, 5-H), 7.1–7.3 (m, 3H, Aromaten-H), 7.5–7.7 (m, 2H, Aromaten-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 29.1, 30.1, 31.2, 32.5 [(H₃C)₃C], 31.7, 33.2, 33.3, 38.6 [(H₃C)₃C], 49.4 (t, ¹J_{C,H} = 124 Hz, 3-CH₂), 51.0 (q, ¹J_{C,H} = 147 Hz, OCH₃), 61.2 (d, ¹J_{C,H} = 140 Hz, C-5), 67.8 (C-6), 92.2 (C-1), 127.7, 127.8, 130.7, 143.3 (Aromaten-C), 150.5, 152.2 (C-7/C-8), 161.2 (C-3), 173.7 (CO).

C₃₁H₄₇NO₃ (481.7) Ber. C 77.29 H 9.83 N 2.91
Gef. C 77.4 H 9.78 N 2.9

1,7,8-Tri-tert-butyl-3,5-diphenyl-2-oxa-4-azabicyclo[4.2.0]octa-3,7-dien-6-carbonsäure-methylester (6b): Die Lösung von 0.39 g (1.40 mmol) **4b** und 0.30 g (1.40 mmol) **5c** in 5 ml Pentan wird 2 h bei 20°C belassen (Aufhellung), bei 20°C/10⁻² mbar eingedampft und der Rückstand aus 3 ml Ether bei -25°C zur Kristallisation gebracht. Ausb. 0.47 g (70%) farblose Kristalle vom Schmp. 131°C. — IR (KBr): 1714 cm⁻¹ (CO), 1663 (C=N). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.78, 1.17, 1.29 (jeweils s, jeweils 9H, *t*Bu), 3.73 (s, 3H, Me-Ester), 5.45 (s, 1H, 5-H), 7.2–7.4 (m, 6H, Aromaten-H), 7.6–7.8 (m, 2H, Aromaten-H), 8.0–8.1 (m, 2H, Aromaten-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 29.2, 31.6, 32.5 [(H₃C)₃C], 33.0, 33.5, 39.0 [(H₃C)₃C], 51.0 (OCH₃), 61.6 (d, ¹J_{C,H} = 139 Hz, C-5), 70.1 (C-6), 93.4 (C-1), 127.3, 127.8, 128.0, 128.3, 130.6, 131.0, 134.5, 143.6 (Aromaten-C), 151.3, 152.6 (C-7/C-8), 157.6 (C-3), 173.8 (CO).

C₃₂H₄₁NO₃ (487.7) Ber. C 78.81 H 8.47 N 2.87
Gef. C 78.8 H 8.47 N 2.8

Umsetzung von 4a mit 5a: Die Lösung von 1.92 g (6.00 mmol) **4a** und 0.88 g (6.00 mmol) frisch hergestelltem **5a** in 10 ml Pentan wird 24 h bei 20°C belassen (Aufhellung) und bei 20°C/10⁻² mbar eingedampft. Das Hauptprodukt wird als *1,7,8-Tri-tert-butyl-3-methyl-5-phenyl-2-oxa-4-azabicyclo[4.2.0]octa-3,7-dien-6-carbonsäure-tert-butylester (6c)* identifiziert, konnte aber weder durch Kristallisation noch durch Säulenchromatographie rein erhalten werden. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.80, 1.27, 1.35, 1.53 (jeweils s, jeweils 9H, *t*Bu), 2.03 (s, 2-Me), 5.27 (s, 5-H), 7.1–7.7 (m, Aromaten-H).

Umsetzung von 4a mit 5b: Die Lösung von 0.64 g (2.00 mmol) **4a** und 0.41 g (2.00 mmol) **5b** in 25 ml Benzol wird 8 d bei 20°C belassen (Farbaufhellung), bei 20°C/20 mbar eingedampft und der Rückstand an 120 g Kieselgel (Säule 120 × 1.8 cm) mit 350 ml Hexan/Ether (4:1) chromatographiert, wobei man nacheinander erhält:

a) 0.10 g (10%) (*1α,3α,4α*)-*1,5,6-Tri-tert-butyl-2-(3,3-dimethylbutyryl)-3-phenyl-2-azabicyclo[2.2.0]hex-5-en-4-carbonsäure-tert-butylester (7d)* als farblose Kristalle vom Schmp. 147°C. — IR (KBr): 1715 cm⁻¹ (CO-Ester), 1680 (CO-Amid). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.85, 1.08, 1.26, 1.34, 1.40 (jeweils s, jeweils 9H, *t*Bu), 1.68 (s, 2H, COCH₂), 4.92 (s, 1H, 3-H), 7.2–7.7 (m, 5H, Aromaten-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 27.6, 29.8, 30.1, 31.9, 32.5 [(H₃C)₃C], 31.2, 33.6, 34.9, 36.6 [(H₃C)₃C], 46.2 (t, ¹J_{C,H} = 125 Hz, CH₂CO), 57.9 (C-4), 69.7 (d, ¹J_{C,H} = 145 Hz, C-3), 81.2 [(H₃C)₃CO], 87.3 (C-1), 127.4, 128.2, 128.9, 139.3 (Aromaten-C), 154.3, 159.3 (C-5/C-6), 170.5 (CO-Amid), 176.8 (CO-Ester).

C₃₄H₅₃NO₃ (523.8) Ber. C 77.96 H 10.20 N 2.67
Gef. C 77.9 H 10.02 N 2.7

Erhitzt man den gleichen Ansatz 16 h unter Rückfluß und arbeitet wie oben auf, so erhält man 0.25 g (24%) **7d**. Misch.-Schmp. und IR-Vergleich mit dem bei Raumtemp. erhaltenen Produkt.

b) 0.59 g (56%) *1,7,8-Tri-tert-butyl-3-(2,2-dimethylpropyl)-5-phenyl-2-oxa-4-azabicyclo[4.2.0]octa-3,7-dien-6-carbonsäure-tert-butylester (6d)* als farblose Kristalle vom Schmp. 113°C. — IR (KBr): 1705 cm⁻¹ (CO), 1685 (C=N). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.77, 0.98, 1.26, 1.33, 1.54 (jeweils s, jeweils 9H, *t*Bu), 2.28 (s, 2H, 3-CH₂), 5.34 (s, 1H, 5-H), 7.1–7.4 (m, 3H, Aromaten-H), 7.5–7.8 (m, 2H, Aromaten-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 28.4, 29.5, 30.4, 31.9, 33.0 [(H₃C)₃C], 32.1, 33.4, 33.5, 38.2 [(H₃C)₃C], 49.8 (t, ¹J_{C,H} = 127 Hz, 3-CH₂), 62.8 (d, ¹J_{C,H} = 141 Hz, C-5), 69.6 (C-6), 82.6 [(H₃C)₃CO], 92.8 (C-1), 127.2, 127.8, 131.3, 144.0 (Aromaten-C), 150.8, 153.0 (C-7/C-8), 161.5 (C-3), 173.1 (CO).

C₃₄H₅₃NO₃ (523.8) Ber. C 77.96 H 10.20 N 2.67
Gef. C 78.2 H 10.12 N 2.6

1,7,8-Tri-tert-butyl-3,5-diphenyl-2-oxa-4-azabicyclo[4.2.0]octa-3,7-dien-6-carbonsäure-tert-butylester (6e): Die Lösung von 0.64 g (2.00 mmol) **4a** und 0.42 g (2.00 mmol) **5c** in 5 ml Pentan wird 2 h bei 20°C belassen (Farbaufhellung), bei 20°C/10⁻² mbar eingedampft und der Rückstand aus 3 ml Ether bei -25°C umkristallisiert. Ausb. 0.64 g (60%) farblose Kristalle vom Schmp. 134°C. — IR (KBr): 1700 cm⁻¹ (CO), 1657 (C=N). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.82, 1.19, 1.33, 1.55 (jeweils s, jeweils 9H, *t*Bu), 5.48 (s, 1H, 5-H), 7.1–7.4 (m, 6H, Aromaten-H), 7.6–7.8 (m, 2H, Aromaten-H), 7.9–8.1 (m, 2H, Aromaten-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 28.2, 29.4, 31.9, 32.6 [(H₃C)₃C], 33.0, 33.4, 39.2 [(H₃C)₃C], 62.9 (d, ¹J_{C,H} = 140 Hz, C-5), 71.6 (C-6), 82.8 [(H₃C)₃CO], 93.6 (C-1), 127.3, 127.8, 127.9, 128.3, 130.5, 131.2, 134.6, 144.0 (Aromaten-C), 151.1, 152.9 (C-7/C-8), 157.7 (C-3), 172.8 (CO).

C₃₅H₄₇NO₃ (529.8) Ber. C 79.35 H 8.94 N 2.64
Gef. C 79.6 H 8.80 N 2.6

Thermische Isomerisierung von 6a–e und 7a,d

(*1α,3α,4α*)-*1,5,6-Tri-tert-butyl-2-(3,3-dimethylbutyryl)-3-phenyl-2-azabicyclo[2.2.0]hex-5-en-4-carbonsäure-methylester (7a)*: 0.53 g (1.10 mmol) **6a** werden unter Argon 2 h auf 160°C erhitzt, wobei ein Isomerenmisch aus **7a** und **8a** im Verhältnis 85:15 (¹H-NMR-spektroskopisch) entsteht. Kristallisation aus 3.5 ml Petrolether/Ether (1:1) bei -30°C liefert 0.30 g (57%) farblose Kristalle vom Schmp. 153°C. — IR (KBr): 1710 cm⁻¹ (CO-Ester), 1661 (CO-Amid). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.86, 1.16, 1.30, 1.40 (jeweils s, jeweils 9H, *t*Bu), 1.76 (s, 2H, COCH₂), 3.45 (s, 3H, Me-Ester), 5.00 (s, 1H, 3-H), 7.3–7.7 (m, 5H, Aromaten-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 29.2, 29.7, 31.4, 32.0 [(H₃C)₃C], 30.8, 33.2, 34.6, 36.0 [(H₃C)₃C], 45.8 (CH₂CO), 50.6 (OCH₃), 55.5 (C-4), 68.7 (C-3), 86.7 (C-1), 127.4, 127.8 (2×), 138.0 (Aromaten-C), 153.4, 159.5 (C-5/C-6), 171.8 (CO-Amid), 176.5 (CO-Ester).

C₃₁H₄₇NO₃ (481.7) Ber. C 77.29 H 9.83 N 2.91
Gef. C 77.2 H 9.77 N 2.9

(*1α,3β,4α*)-*1,5,6-Tri-tert-butyl-2-(3,3-dimethylbutyryl)-3-phenyl-2-azabicyclo[2.2.0]hex-5-en-4-carbonsäure-methylester (8a)*: 30 mg (62.3 μmol) **7a** werden 5 h auf 175°C erhitzt, wobei quantitative Isomerisierung zu **8a** erfolgt. Farblose Kristalle vom Schmp. 166°C (aus Pentan). — IR (KBr): 1710 cm⁻¹ (CO-Ester), 1645 (CO-Amid). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.67, 0.93, 1.19, 1.50 (jeweils s, jeweils 9H, *t*Bu), 1.62 (s, 2H, COCH₂), 3.73 (s, 3H, Me-Ester), 5.80 (s, 1H, 3-H), 7.1–7.5 (m, 5H, Aromaten-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 28.8, 30.3, 30.4, 32.0 [(H₃C)₃C], 31.9, 33.6, 33.9, 37.2 [(H₃C)₃C], 49.8 (t, ¹J_{C,H} = 123 Hz, COCH₂), 51.9 (q, ¹J_{C,H} = 148 Hz, OCH₃), 58.1 (C-4), 64.7 (d, ¹J_{C,H} = 150 Hz, C-3), 86.2 (C-1), 127.2, 128.7, 129.0, 139.2 (Aromaten-C), 149.6, 158.4 (C-5/C-6), 172.0 (CO-Amid), 174.2 (CO-Ester).

C₃₁H₄₇NO₃ (481.7) Ber. C 77.29 H 9.83 N 2.91
Gef. C 77.4 H 9.78 N 2.8

(1 α ,3 β ,4 α)-2-Benzoyl-1,5,6-tri-*tert*-butyl-3-phenyl-2-azabicyclo[2.2.0]hex-5-en-4-carbonsäure-methylester (**8b**): 0.49 g (1.01 mmol) **6b** werden im Kugelrohr bei 10⁻² mbar 2.5 h auf 170°C erhitzt. Das Destillat wird verworfen, der Rückstand besteht aus **8b**. Ausb. 0.42 g (86%) farblose Kristalle vom Schmp. 159°C (aus Pentan). – IR (KBr): 1725 cm⁻¹ (CO-Ester), 1632 (CO-Amid). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.67, 1.27, 1.60 (jeweils s, jeweils 9H, *t*Bu), 3.79 (s, 3H, Me-Ester), 6.07 (s, 1H, 3-H), 6.9–7.2 (m, 8H, Aromaten-H), 7.4–7.6 (m, 2H Aromaten-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 28.5, 30.4, 32.0 [(H₃C)₃C], 33.9, 34.0, 37.5 [(H₃C)₃C], 51.9 (OCH₃), 59.0 (C-4), 66.4 (C-3), 86.1 (C-1), 127.4, 127.9 (2 \times), 128.1, 129.2, 130.4, 137.5, 138.1 (Aromaten-C), 149.9, 158.6 (C-5/C-6), 170.2 (CO-Amid), 174.1 (CO-Ester).

C₃₂H₄₁NO₃ (487.7) Ber. C 78.81 H 8.47 N 2.87
Gef. C 78.9 H 8.48 N 2.8

(1 α ,3 α ,4 α)-2-Acetyl-1,5,6-tri-*tert*-butyl-3-phenyl-2-azabicyclo[2.2.0]hex-5-en-4-carbonsäure-*tert*-butylester (**7c**): 0.79 g (1.69 mmol) **6c** werden im Kugelrohr bei 2 · 10⁻³ mbar auf 150°C erhitzt. Das Destillat wird verworfen, der Rückstand aus Petrolether bei –30°C umkristallisiert. Ausb. 0.42 g (53%) farblose Kristalle vom Schmp. 142°C. – IR (KBr): 1700 cm⁻¹ (CO-Ester), 1668 (CO-Amid). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.08, 1.26 (jeweils s, jeweils 9H, *t*Bu), 1.38 (s, 18H, *t*Bu), 1.57 (s, 3H, Me-Acetyl), 4.90 (s, 1H, 3-H), 7.2–7.7 (m, 5H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 22.7 (q, ¹J_{C,H} = 128 Hz, CH₃-Acetyl), 27.3, 29.5, 31.7, 32.1 [(H₃C)₃C], 33.3, 34.7, 36.2 [(H₃C)₃C], 57.9 (C-4), 70.1 (d, ¹J_{C,H} = 142 Hz, C-3), 81.1 [(H₃C)₃CO], 87.2 (C-1), 127.2, 128.2 (2 \times), 138.8 (Aromaten-C), 154.4, 158.6 (C-5/C-6), 170.1 (CO-Amid), 174.6 (CO-Ester).

C₃₀H₄₅NO₃ (467.7) Ber. C 77.04 H 9.70 N 2.99
Gef. C 76.8 H 9.57 N 2.9

Der Bicyclus **7c** ist thermisch bei 180°C stabil; ab 190–200°C erfolgt unspezifische Zersetzung.

Isomerisierung von **6d** zu **7d**: 0.46 g (0.88 mmol) **6d** werden 2 h auf 155°C erhitzt, wobei quantitative Umwandlung zu **7d** erfolgt. Farblose Kristalle vom Schmp. 147°C. Misch.-Schmp. und IR-Vergleich mit dem aus **4a** und **5b** erhaltenen Produkt.

Isomerisierung von **7d** zu **8d**: 30 mg (57.3 μ mol) **7d** werden 4 h auf 175°C erhitzt, wobei neben nicht identifizierten Zersetzungsprodukten etwa 80% **8d** gebildet werden (¹H-NMR-Vergleich mit dem aus der säurekatalysierten Isomerisierung **6d** → **8d** erhaltenen Produkt, s. unten).

(1 α ,3 β ,4 α)-2-Benzoyl-1,5,6-tri-*tert*-butyl-3-phenyl-2-azabicyclo[2.2.0]hex-5-en-4-carbonsäure-*tert*-butylester (**8e**): 1.01 g (1.91 mmol) **6e** werden im Kugelrohr bei 10⁻² mbar 2 h auf 150°C erhitzt. Das Destillat wird verworfen, der braune, ölige Rückstand kristallisiert beim Anreiben mit Ether. Ausb. 0.20 g (20%) farblose Kristalle vom Schmp. 145°C (aus Ether). – IR (KBr): 1718 cm⁻¹ (CO-Ester), 1625 (CO-Amid). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.70, 1.33, 1.54, 1.60 (jeweils s, jeweils 9H, *t*Bu), 6.00 (s, 1H, 3-H), 6.8–7.1 (m, 8H, Aromaten-H), 7.4–7.5 (m, 2H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 27.9, 28.5 (breit), 30.5, 32.0 [(H₃C)₃C], 33.8, 34.0, 37.8 [(H₃C)₃C], 60.5 (C-4), 66.5 (d, ¹J_{C,H} = 154 Hz, C-3), 82.4 [(H₃C)₃CO], 86.3 (C-1), 127.4, 127.8, 127.9, 128.1, 128.3, 130.3, 137.6, 138.3 (Aromaten-C), 150.1, 158.1 (C-5/C-6), 170.0 (CO-Amid), 172.6 (CO-Ester).

C₃₅H₄₇NO₃ (529.8) Ber. C 79.35 H 8.94 N 2.64
Gef. C 79.3 H 8.99 N 2.5

Säurekatalysierte Isomerisierung von **6a**–**e** und **7e**

Isomerisierung von **6a** zu **8a**: Die Lösung von 0.20 g (0.42 mmol) **6a** in 2 ml Chloroform wird nach Zusatz von 3.2 μ l (42 μ mol) Tri-

fluoressigsäure 8 h bei 20°C belassen. Eindampfen bei 20°C/20 mbar und Umkristallisieren aus Pentan liefert 0.17 g (84%) farblose Kristalle vom Schmp. 166°C. Misch.-Schmp. und IR-Vergleich mit dem durch thermische Isomerisierung von **7a** erhaltenen Produkt.

Isomerisierung von **6b** zu **8b**: Die Lösung von 0.19 g (0.39 mmol) **6b** in 5 ml Chloroform wird nach Zusatz von 1.5 μ l (20.2 μ mol) Trifluoressigsäure 14 d bei 20°C belassen. Eindampfen bei 20°C/20 mbar, Umkristallisieren aus Pentan und Kühlen bei –25°C liefert 0.15 g (79%) farblose Kristalle vom Schmp. 159°C. Misch.-Schmp. und IR-Vergleich mit dem durch thermische Isomerisierung von **6b** erhaltenen Produkt.

Isomerisierung von **6b** zu **7c** und **8c**: Chromatographiert man das aus **4a** und **5a** erhaltene rohe **6c** (s. oben) an 110 g Kieselgel (Säule 120 \times 2 cm) mit 400 ml Hexan/Ether (4:1), so erhält man nacheinander:

a) 0.20 g (7%) **7c** als farblose Kristalle vom Schmp. 142°C. Misch.-Schmp. und IR-Vergleich mit dem durch thermische Isomerisierung von **6c** erhaltenen Produkt.

b) 1.38 g (49%) (1 α ,3 β ,4 α)-2-Acetyl-1,5,6-tri-*tert*-butyl-3-phenyl-2-azabicyclo[2.2.0]hex-5-en-4-carbonsäure-*tert*-butylester (**8c**) als farblose Kristalle vom Schmp. 166°C. – IR (KBr): 1705 cm⁻¹ (CO-Ester), 1650 (CO-Amid). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.72, 1.24, 1.47 (jeweils s, jeweils 9H, *t*Bu), 1.53 (s, 12H, *t*Bu/Me-Acetyl), 5.74 (s, 1H, 3-H), 7.2–7.5 (m, 5H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 24.2 (q, ¹J_{C,H} = 129 Hz, CH₃-Acetyl), 27.9, 28.7, 30.5, 32.0 [(H₃C)₃C], 33.4, 33.8, 37.1 [(H₃C)₃C], 59.9 (C-4), 64.1 (d, ¹J_{C,H} = 151 Hz, C-3), 82.2 [(H₃C)₃CO], 86.8 (C-1), 126.9, 128.2, 128.4, 138.9 (Aromaten-C), 149.7, 157.1 (C-5/C-6), 169.5 (CO-Amid), 171.9 (CO-Ester).

C₃₀H₄₅NO₃ (467.7) Ber. C 77.04 H 9.70 N 2.99
Gef. C 77.0 H 9.56 N 2.9

Isomerisierung von **7c** zu **8c** (NMR-Versuch): Die Lösung von 30 mg (64.1 μ mol) **7c** in 0.5 ml Deuteriochloroform wird nach Zusatz von 0.30 μ l (4.0 μ mol) Trifluoressigsäure 13 d bei 20°C belassen. Neben nicht identifizierten Zersetzungsprodukten (\leq 10%) enthält die Lösung nur **8c**, das durch Peakerrhöhung mit authentischem Produkt (vorstehender Versuch) identifiziert wurde.

(1 α ,3 β ,4 α)-1,5,6-Tri-*tert*-butyl-2-(3,3-dimethylbutyl)-3-phenyl-2-azabicyclo[2.2.0]hex-5-en-4-carbonsäure-*tert*-butylester (**8d**): Die Lösung von 90 mg (0.17 mmol) **6d** in 4 ml Chloroform wird nach Zusatz von 1.3 μ l (17 μ mol) Trifluoressigsäure 9 h bei 20°C belassen. Eindampfen bei 20°C/20 mbar liefert 90 mg (100%) farblose, analysenreine Kristalle vom Schmp. 176°C. – IR (KBr): 1705 cm⁻¹ (CO-Ester) 1645 (CO-Amid). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.70, 0.92, 1.23, 1.48 (jeweils s, jeweils 9H, *t*Bu), 1.51 (s, 11H, *t*Bu/COCH₃), 5.72 (s, 1H, 3-H), 7.1–7.5 (m, 5H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 28.0, 28.5, 30.3, 30.6, 32.1 [(H₃C)₃C], 31.9, 33.6, 33.9, 37.3 [(H₃C)₃C], 49.8 (t, ¹J_{C,H} = 129 Hz, CH₂CO), 59.7 (C-4), 64.8 (d, ¹J_{C,H} = 151 Hz, C-3), 82.4 [(H₃C)₃CO], 86.2 (C-1), 127.7, 128.7, 129.0, 139.6 (Aromaten-C), 149.9, 157.9 (C-5/C-6), 171.9 (CO-Amid), 172.5 (CO-Ester).

C₃₄H₅₃NO₃ (523.8) Ber. C 77.96 H 10.20 N 2.67
Gef. C 78.1 H 10.18 N 2.6

Isomerisierung von **6e** zu **8e**: Die Lösung von 0.50 g (0.94 mmol) **6e** in 10 ml Chloroform wird nach Zusatz von 4.5 μ l (60.7 μ mol) Trifluoressigsäure 14 d bei 20°C belassen. Eindampfen bei 20°C/20 mbar und Chromatographie des Rückstandes an 110 g Kieselgel (Säule 120 \times 1.8 cm) mit 250 ml Petrolether/Ether (4:1) liefert 0.42 g (84%) farblose Kristalle vom Schmp. 145°C. Misch.-Schmp. und IR-Vergleich mit dem durch thermische Isomerisierung von **6e** erhaltenen Produkt.

Cycloaddition von **1a**–**d** an **4a**

1,7,8-Tri-tert-butyl-3-isopropyl-5,5-bis(trifluormethyl)-2-oxa-4-azabicyclo[4.2.0]octa-3,7-dien-6-carbonsäure-tert-butylester (11a): Die Lösung von 0.87 g (2.71 mmol) **4a** und 0.78 g (3.30 mmol) **1a** in 5 ml Pentan wird 70 h bei 20°C belassen und bei 20°C/10⁻² mbar eingedampft. Umkristallisieren des Rückstandes aus Petrolether/Ether liefert 0.97 g (64%) farblose Kristalle vom Schmp. 103°C. – IR (KBr): 1709 cm⁻¹ (CO), 1675 (C=N). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.24, 1.31 (2 ×), 1.52 (jeweils s, jeweils 9 bzw. 18 H, *t*Bu), 1.18, 1.21 (jeweils d, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, jeweils 3 H, Me-Isopropyl), 2.57 (sept, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, CH-Isopropyl). – ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = 92.5, 105.9 (jeweils q, ⁴J_{F,F} = 10.4 Hz, CF₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 17.8, 19.1 [(H₃C)₂CH]²⁴, 27.6, 29.9, 32.4, 32.9 [(H₃C)₃C], 34.3, 35.8, 39.2 [(H₃C)₃C], 73.9 (eigentlich sept, nur drei Linien sichtbar, ²J_{C,F} = 25.4 Hz, C-5), 74.0 (C-6), 83.8 [(H₃C)₃CO], 92.3 (C-1), 123.6, 123.7 (CF₃), 152.9, 154.4 (C-7/C-8), 169.1, 170.6 (CO/C-3).

C₂₈H₄₃F₆NO₃ (555.6) Ber. C 60.53 H 7.80 N 2.52
Gef. C 60.6 H 7.76 N 2.4

1,7,8-Tri-tert-butyl-3-phenyl-5,5-bis(trifluormethyl)-2-oxa-4-azabicyclo[4.2.0]octa-3,7-dien-6-carbonsäure-tert-butylester (11b): Die Lösung von 1.28 g (4.00 mmol) **4a** und 1.08 g (4.00 mmol) **1b** in 5 ml Pentan wird 24 h bei 20°C belassen und dann auf –30°C abgekühlt, wobei 1.03 g **11b** auskristallisieren. Aufarbeitung der Mutterlauge liefert weitere 0.95 g. Gesamtausb. 1.98 g (84%) farblose Kristalle vom Schmp. 158°C (aus Pentan). – IR (KBr): 1710 cm⁻¹ (CO), 1652 (C=N). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.13, 1.33, 1.35, 1.53 (jeweils s, jeweils 9 H, *t*Bu), 7.2–7.6 (m, 3 H, Aromaten-H), 8.0–8.2 (m, 2 H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 27.8, 30.1, 32.5, 33.0 [(H₃C)₃C], 33.2, 36.1, 39.8 [(H₃C)₃C], 73.7 (eigentlich sept, nur fünf Linien sichtbar, ²J_{C,F} = 26.6 Hz, C-5), 75.2 (C-6), 84.1 [(CH₃)₃CO], 93.9 (C-1), 124.0 (CF₃), 128.6, 128.7, 132.3, 133.4 (Aromaten-C), 153.3, 154.8 (C-7/C-8), 162.4 (C-3), 169.2 (CO).

C₃₁H₄₁F₆NO₃ (589.7) Ber. C 63.14 H 7.01 N 2.38
Gef. C 62.9 H 7.13 N 2.3

1,7,8-Tri-tert-butyl-3-(4-methoxyphenyl)-5,5-bis(trifluormethyl)-2-oxa-4-azabicyclo[4.2.0]octa-3,7-dien-6-carbonsäure-tert-butylester (11c): Die Lösung von 1.08 g (3.37 mmol) **4a** und 1.01 g (3.37 mmol) **1c** in 5 ml Pentan wird 22 h bei 20°C gerührt, wobei Kristallisation einsetzt, die durch Kühlen auf –30°C verstärkt wird. Ausb. 1.23 g (59%) farblose Kristalle vom Schmp. 151°C (aus Pentan). – IR (KBr): 1710 cm⁻¹ (CO), 1641 (C=N). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.13, 1.32, 1.33, 1.52 (jeweils s, jeweils 9 H, *t*Bu), 3.83 (s, 3 H, OMe), 6.88, 8.02 (jeweils d, ³J_{H,H} = 9.0 Hz, jeweils 2 H, Aromaten-H). – ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = 92.8, 106.5 (jeweils q, ⁴J_{F,F} = 9.8 Hz, CF₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 27.6, 29.9, 32.3, 32.7 [(H₃C)₃C], 32.9, 35.8, 39.5 [(H₃C)₃C], 55.2 (OCH₃), 74.4 (eigentlich sept, nur drei Linien sichtbar, ²J_{C,F} = 25.8 Hz, C-5), 75.0 (C-6), 83.8 [(H₃C)₃CO], 93.5 (C-1), 123.9, 124.0 (CF₃), 113.7, 124.6, 130.5, 162.9 (Aromaten-C), 152.8, 154.7 (C-7/C-8), 162.1 (C-3), 169.1 (CO).

C₃₂H₄₃F₆NO₄ (619.7) Ber. C 62.02 H 6.99 N 2.26
Gef. C 62.1 H 6.99 N 2.2

1,2,6-Tri-tert-butyl-4-(4-chlorphenyl)-4-[2,2,2-trifluor-1-(trifluormethyl)ethyliden]-3-oxatricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan-5-carbonsäure-tert-butylester (12d): Die Lösung von 0.64 g (2.00 mmol) **4a** und 0.68 g (2.00 mmol) **1d** in 5 ml Pentan wird 1.5 h bei 20°C gerührt, wobei Kristallisation einsetzt, die durch Kühlen auf –30°C verstärkt wird. Ausb. 0.54 g (43%) farblose Kristalle vom Schmp. 130°C (aus Pentan). – IR (KBr): 1715 cm⁻¹ (CO/C=N). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.17, 1.25, 1.32 (breit), 1.40 (jeweils s, jeweils 9 H, *t*Bu), 7.14 (s, 4 H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 28.2, 33.3, 33.4 [(H₃C)₃C]²⁵, 30.4, 30.7, 31.8 [(H₃C)₃C], 49.9, 50.2

(C-1/C-6), 58.8 (C-5), 82.3 [(H₃C)₃CO], 88.9 (C-2), 93.8 (C-4), 116.0, 118.8 (jeweils q, ¹J_{C,F} = 287 Hz, CF₃), 127.7, 128.9, 134.2, 140.2 (Aromaten-C), 147.2 (sept, ²J_{C,F} = 40 Hz, C=N), 176.3 (CO).

C₃₁H₄₀ClF₆NO₃ (624.1) Ber. C 59.56 H 6.45 N 2.24
Gef. C 59.6 H 6.42 N 2.2

Reaktionen von **11a**–**c**

1,5,6-Tri-tert-butyl-2-isobutyryl-3,3-bis(trifluormethyl)-2-azabicyclo[2.2.0]hex-5-en-4-carbonsäure-tert-butylester (13a): Die Lösung von 0.70 g (1.26 mmol) **11a** in 4 ml Chloroform wird nach Zusatz von 14 µl (0.18 mmol) Trifluoressigsäure 4 d auf 60°C erwärmt. Eindampfen bei 20°C/20 mbar, Umkristallisieren aus Petrolether und Kühlen auf –30°C liefert 0.63 g (90%) farblose Kristalle vom Schmp. 139°C. – IR (KBr): 1728 cm⁻¹ (CO-Ester), 1685 (CO-Amid). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.20, 1.28, 1.40, 1.51 (jeweils s, jeweils 9 H, *t*Bu), 1.02, 1.14 (jeweils d, ³J_{H,H} = 6.5 Hz, jeweils 3 H, Me-Isopropyl), 2.88 (sept, ³J_{H,H} = 6.5 Hz, 1 H, CH-Isopropyl). – ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = 100.0 [s, CF₃ (2 ×)]. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 18.1, 21.4 [(H₃C)₂CH]²⁴, 27.6, 29.6, 31.6, 32.5 [(H₃C)₃C], 35.0, 35.9, 37.1 [(H₃C)₃C], 61.9 (C-4), 74.4 (eigentlich sept, nur 5 Linien sichtbar, ²J_{C,F} = 28.6 Hz, C-3), 84.0 [(H₃C)₃CO], 87.8 (C-1), 122.3, 122.9 (CF₃), 151.2, 162.7 (C-5/C-6), 168.0 (CO-Ester), 180.8 (CO-Amid).

C₂₈H₄₃F₆NO₃ (555.7) Ber. C 60.53 H 7.80 N 2.52
Gef. C 60.8 H 7.73 N 2.5

Isomerisierung von 11b zu 13b (NMR-Versuch): Die Lösung von 30 mg (50.9 µmol) **11b** in 0.5 ml Deuteriochloroform wird 23 h auf 55°C erwärmt, wobei sich ein Gleichgewicht **11b** ⇌ **13b** (Verhältnis 65:35, ¹H-NMR-spektroskopisch) einstellt. Auch nachträgliche Zugabe katalytischer Mengen Trifluoressigsäure ändert dessen Lage nicht. **13b** weist *t*Bu-Signale bei δ = 1.26, 1.33, 1.48 und 1.52 auf.

1,5,6-Tri-tert-butyl-2-(4-methoxybenzoyl)-3,3-bis(trifluormethyl)-2-azabicyclo[2.2.0]hex-5-en-4-carbonsäure-tert-butylester (13c): Die Lösung von 0.65 g (1.05 mmol) **11c** in 2 ml Chloroform wird nach Zusatz von 7 µl (0.09 mmol) Trifluoressigsäure 2 d auf 55°C erwärmt, wobei sich ein Gleichgewicht **11c** ⇌ **13c** (Verhältnis 73:27, ¹H-NMR-spektroskopisch) einstellt. Eindampfen bei 20°C/20 mbar und Flash-Chromatographie des Rückstandes an 80 g Kieselgel (Säule 25 × 3.6 cm) mit 1000 ml Petrolether/Ether (15:1) liefert nacheinander:

a) 0.46 g (71%) unverändertes **11c**; Misch.-Schmp. und IR-Vergleich.

b) 0.17 g (26%) **13c** als farblose Kristalle vom Schmp. 118°C. – IR (KBr): 1700 cm⁻¹ (CO-Ester), 1660 (CO-Amid). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.23, 1.32, 1.47, 1.52 (jeweils s, jeweils 9 H, *t*Bu), 3.82 (s, 3 H, OMe), 6.82, 7.34 (jeweils d, ³J_{H,H} = 9.0 Hz, jeweils 2 H, Aromaten-H). – ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = 100.5 [s, CF₃ (2 ×)]. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 27.4, 28.7, 31.5, 31.9 [(H₃C)₃C], 34.7, 35.7, 36.8 [(H₃C)₃C], 55.1 (OCH₃), 61.7 (C-4), 75.0 (sept, ²J_{C,F} = 27.8 Hz, C-3), 83.8 [(H₃C)₃CO], 87.6 (C-1), 122.5, 123.0 (CF₃), 112.9, 129.8, 130.3, 161.8 (Aromaten-C), 151.4, 161.3 (C-5/C-6), 168.1 (CO-Ester), 175.6 (CO-Amid).

C₃₂H₄₃F₆NO₄ (619.7) Ber. C 62.02 H 6.99 N 2.26
Gef. C 62.0 H 6.94 N 2.2

2-Benzoyl-1,5,6-tri-tert-butyl-3,3-bis(trifluormethyl)-2-azabicyclo[2.2.2]hex-5-en (14b): 0.25 g (0.42 mmol) **11b** werden unter Argon 14 h auf 165°C erhitzt. Das blaßgelbe Öl wird durch Flash-Chromatographie (Säule 20 × 2 cm) an 30 g Kieselgel mit 500 ml Petrolether gereinigt. Ausb. 0.12 g (58%) farblose Kristalle vom Schmp. 157°C (aus Petrolether). – IR (KBr): 1661 cm⁻¹ (CO). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.08, 1.28 (jeweils s, 9 bzw. 18 H, *t*Bu), 3.50 (s, 1 H, 4-H), 7.4–7.6 (m, 3 H, Aromaten-H), 8.0–8.2 (m, 2 H, Aro-

maten-H). — ^{19}F -NMR (CDCl_3): $\delta = 88.2, 94.2$ (jeweils q, $^4J_{\text{F,F}} = 10.7$ Hz, CF_3). — ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 27.7, 31.0, 31.4$ [$(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}$], 33.8, 34.3, 40.1 [$(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}$], 44.2 (d, $^1J_{\text{C,H}} = 142$ Hz, C-4), 68.0 (eigentlich sept, nur drei Linien sichtbar, $^2J_{\text{C,F}} = 25.6$ Hz, C-3), 84.0 (C-1), 123.5, 124.5 (CF_3), 128.5 (2 \times), 131.9, 132.7 (Aromaten-C), 150.9, 155.5 (C-5/C-6), 160.1 (CO).

$\text{C}_{26}\text{H}_{33}\text{F}_6\text{NO}$ (489.5) Ber. C 63.79 H 6.79 N 2.86
Gef. C 63.9 H 6.79 N 2.8

1,5,6-Tri-tert-butyl-2-(4-methoxybenzoyl)-3,3-bis(trifluormethyl)-2-azabicyclo[2.2.0]hex-5-en (11c): 0.51 g (0.82 mmol) **11c** werden unter Argon 14 h auf 165°C erhitzt. Das braune Öl wird durch Flash-Chromatographie an 80 g Kieselgel (Säule 25×3.6 cm) mit 1000 ml Petrolether/Ether (100:1) gereinigt. Ausb. 0.16 g (38%) farblose Kristalle vom Schmp. 154°C (aus Petrolether). — IR (KBr): 1650 cm^{-1} (CO). — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.07, 1.26$ (jeweils s, 9 bzw. 18H, *t*Bu), 3.48 (s, 1H, 4-H), 3.85 (s, 3H, OMe), 6.92, 8.08 (jeweils d, $^3J_{\text{H,H}} = 9.0$ Hz, jeweils 2H, Aromaten-H). — ^{19}F -NMR (CDCl_3): $\delta = 88.3, 94.4$ (jeweils q, $^4J_{\text{F,F}} = 10.9$ Hz, CF_3). — ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 27.3, 30.6, 31.0$ [$(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}$], 33.4, 33.9, 39.8 [$(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}$], 44.0 (d, $^1J_{\text{C,H}} = 141$ Hz, C-4), 55.3 (OCH₃), 67.7 (eigentlich sept, nur drei Linien sichtbar, $^2J_{\text{C,F}} = 25.1$ Hz, C-3), 83.6 (C-1), 123.4, 124.4 (CF_3), 113.7, 125.1, 130.1, 162.7 (Aromaten-C), 150.7, 155.4 (C-5/C-6), 159.9 (CO).

$\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{F}_6\text{NO}_2$ (519.6) Ber. C 62.41 H 6.79 N 2.70
Gef. C 62.3 H 6.75 N 2.7

Aus **13c** entsteht beim Erhitzen gemäß vorstehendem Versuch ebenfalls **14c** (ca. 50% neben Zersetzungsprodukten, ^1H -NMR-spektroskopisch durch Peakerhöhung mit authentischem Produkt).

Azatricyclohexane **15a,b**

1,2,6-Tri-tert-butyl-4-phenyl-3-azatricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan-3,5-dicarbon säure-3-methylester-5-tert-butylester (15a): Die Lösung von 0.97 g (3.03 mmol) **4a** und 0.55 g (3.37 mmol) **5d** in 3.5 ml Pentan wird 18 h bei 20°C belassen (Farbaufhellung), bei $20^\circ\text{C}/10^{-2}$ mbar eingedampft und der Rückstand aus Petrolether/Ether bei -30°C umkristallisiert. Ausb. 0.70 g (48%) farblose Kristalle vom Schmp. 104°C . — IR (KBr): 1710 cm^{-1} (CO). — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.28$ (s, 9H, *t*Bu), 1.36 [s, 21H, *t*Bu (2 \times) und Me einer rotationsbehinderten *t*Bu-Gruppe], 1.93, 2.11 [jeweils s, jeweils 3H, Me (2 \times) der rotationsbehinderten *t*Bu-Gruppe], 3.18 (s, 3H, OMe), 5.10 (s, 1H, 4-H), 7.0–7.7 (m, 5H, Aromaten-H). — ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 31.7, 32.0, 33.5$ (H_3C der rotationsbehinderten *t*Bu-Gruppe), 27.7, 33.0, 33.3 [$(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}$], 30.9, 31.3, 31.4 [$(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}$], 48.5, 49.7 (C-1/C-6), 51.4 (OCH₃), 51.9 (d, $^1J_{\text{C,H}} = 3.4$ Hz, C-5), 61.9 (d, $^1J_{\text{C,H}} = 148$ Hz, C-4), 77.2 (C-2), 81.4 [$(\text{H}_3\text{C})_2\text{CO}$], 127.1, 127.4, 128.1, 143.2 (Aromaten-C), 154.0 (CO_2Me), 168.2 (CO_2tBu).

$\text{C}_{30}\text{H}_{45}\text{NO}_4$ (483.7) Ber. C 74.50 H 9.38 N 2.90
Gef. C 74.5 H 9.38 N 2.8

(1 $\alpha,3\beta,4\alpha$)-1,5,6-Tri-tert-butyl-3-phenyl-2-azabicyclo[2.2.0]hex-5-en-2,4-dicarbon säure-2-methylester-4-tert-butylester (8f): Die Lösung von 0.24 g (0.5 mmol) **15a** in 3 ml Benzol/Chloroform (10:1) wird 20 h bei 20°C belassen, wobei quantitativ **8f** entsteht (^1H -NMR-Kontrolle). Eindampfen bei $20^\circ\text{C}/20$ mbar liefert farblose Kristalle vom Schmp. 133°C (aus Petrolether). — IR (KBr): $1700\text{ cm}^{-1}, 1705$ (CO). — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 0.70, 1.25, 1.47, 1.53$ (jeweils s, jeweils 9H, *t*Bu), 2.89 (s, 3H, OMe), 5.67 (s, 1H, 3-H), 7.1–7.4 (m, 5H, Aromaten-H). — ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 28.1, 28.5, 30.8, 32.4$ [$(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}$], 33.6, 34.0, 37.0 [$(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}$], 51.5 (q, $^1J_{\text{C,H}} = 146$ Hz, OCH₃), 60.7 (C-4), 63.5 (d, $^1J_{\text{C,H}} = 152$ Hz, C-3), 82.2 [$(\text{H}_3\text{C})_2\text{CO}$], 85.7 (C-1), 127.7, 128.0, 128.5, 139.3 (Aromaten-C), 150.3, 155.5 (C-5/C-6), 156.8 (CO-Amid), 172.0 (CO-Ester).

$\text{C}_{30}\text{H}_{45}\text{NO}_4$ (483.7) Ber. C 74.50 H 9.38 N 2.90
Gef. C 74.3 H 9.32 N 2.8

Erwärmt man 30 mg (62.0 μmol) **15a** in 0.5 ml Hexadeuteriobenzol 20 h auf 60°C , so entsteht ebenfalls **8f** (^1H -NMR-spektroskopische Identifizierung durch Peakerhöhung mit authentischem Produkt).

1,2,6-Tri-tert-butyl-4,4-bis(trifluormethyl)-3-azatricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan-3,5-dicarbon säure-3-ethylester-5-tert-butylester (15b): Die Lösung von 0.75 g (2.34 mmol) **4a** und 0.68 g (2.68 mmol) **1e** in 5 ml Pentan wird 25 h bei 20°C belassen (Farbaufhellung), bei $20^\circ\text{C}/20$ mbar eingedampft und der Rückstand in 3 ml Petrolether bei 5°C aufgenommen. Ausb. 0.92 g (71%) farblose Nadeln vom Schmp. 95°C . — IR (KBr): $1710\text{ cm}^{-1}, 1715$ (Schulter) (CO). — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.05$ (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz, 3H, $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2\text{O}$), 1.32 (s, 3H, Me einer rotationsbehinderten *t*Bu-Gruppe), 1.80 [s, 6H, Me (2 \times) der rotationsbehinderten *t*Bu-Gruppe], 1.38, 1.46 (jeweils s, 9 bzw. 18H, *t*Bu), 4.01 (q, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz, 2H, $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2\text{O}$). — ^{19}F -NMR (C_6D_6): $\delta = 100.2$ (CF_3). — ^{13}C -NMR ($[\text{D}_8]\text{Toluol}, 5^\circ\text{C}$): $\delta = 13.6$ ($\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2\text{O}$), 24.4, 32.9 (2 \times), 33.9 [$(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}$], 31.5 (2 \times), 31.7 [$(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}$], 48.7 (C-1/C-6), 54.7 (C-5), 62.1 ($\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2\text{O}$), 73.1 (eigentlich sept, nur 3 Linien sichtbar, $^2J_{\text{C,F}} = 29.1$ Hz, C-4), 79.1 (C-2), 82.7 [$(\text{H}_3\text{C})_2\text{CO}$], 124.1 (CF_3), 155.0 (CO_2Et), 165.5 (CO_2tBu).

$\text{C}_{27}\text{H}_{41}\text{F}_6\text{NO}_4$ (557.6) Ber. C 58.16 H 7.41 N 2.51
Gef. C 58.4 H 7.34 N 2.4

Isomerisierung von 15b zu 11e (NMR-Versuch): Die Lösung von 0.85 g (1.52 mmol) **15b** in 5 ml Benzol wird 15 min auf $35-40^\circ\text{C}$ erwärmt, wobei sich ein Gleichgewicht **15b** \rightleftharpoons **11e** (Verhältnis 60:40, ^{19}F -NMR-spektroskopisch) einstellt. Aus der Gleichgewichtslösung werden die folgenden NMR-Daten für **11e** bestimmt: ^1H -NMR ($[\text{D}_8]\text{Toluol}, 40^\circ\text{C}$): $\delta = 1.37, 1.40, 1.46, 1.47$ (jeweils s, jeweils 9H, *t*Bu), $\delta_{\text{A}} = 4.08$ (1H), $\delta_{\text{B}} = 4.24$ (1H), $\delta_{\text{X}} = 1.07$ (3H) (ABX₃-System, $^2J_{\text{A,B}} = 10.7, ^3J_{\text{A,X}} = ^3J_{\text{B,X}} = 7.1$ Hz, $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2\text{O}$). — ^{19}F -NMR ($\text{C}_6\text{D}_6, 40^\circ\text{C}$): $\delta = 93.2, 106.9$ (jeweils q, $^4J_{\text{F,F}} = 9.6$ Hz, CF_3). — ^{13}C -NMR ($\text{C}_6\text{D}_6, 40^\circ\text{C}$): $\delta = 14.0$ ($\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2\text{O}$), 30.3, 32.7 (2 \times), 32.9 [$(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}$], 33.3, 36.2, 39.2 [$(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}$], 65.2 ($\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2\text{O}$), 74.3 (sept, $^2J_{\text{C,F}} = 25.6$ Hz, C-5), 74.6 (C-6), 83.8 [$(\text{H}_3\text{C})_2\text{CO}$], 96.0 (C-1), 124.6 CF (2 \times), 153.3, 155.0 (C-7/C-8), 157.9 (C-3), 169.1 (CO).

1,5,6-Tri-tert-butyl-3,3-bis(trifluormethyl)-2-azabicyclo[2.2.0]hex-5-en-2,4-dicarbon säure-2-ethylester-4-tert-butylester (13e): Erwärmt man das Gemisch aus **15b** und **11e** (vorstehend) 10 h auf 50°C , so tritt quantitative Isomerisierung zu **13e** ein (^1H -NMR-Kontrolle). Eindampfen bei $20^\circ\text{C}/20$ mbar und Umkristallisieren aus Petrolether bei -30°C liefert 0.70 g (82%) farblose Kristalle vom Schmp. 83°C . — IR (KBr): 1725 cm^{-1} (CO). — ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.34, 1.35, 1.43, 1.48$ (jeweils s, jeweils 9H, *t*Bu), $\delta_{\text{A}} = 2.87$ (1H), $\delta_{\text{B}} = 4.00$ (1H), $\delta_{\text{X}} = 0.95$ (3H) (ABX₃-System, $^2J_{\text{A,B}} = 10.6, ^3J_{\text{A,X}} = ^3J_{\text{B,X}} = 7.1$ Hz, $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2\text{O}$). — ^{19}F -NMR (C_6D_6): $\delta = 99.7, 101.6$ (jeweils q, $^4J_{\text{F,F}} = 9.9$ Hz, CF_3). — ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 14.0$ ($\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2\text{O}$), 27.5, 29.7, 31.8, 32.7 [$(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}$], 34.4, 36.2, 36.6 [$(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}$], 62.1 ($\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2\text{O}$), 62.6 (C-4), 74.7 (eigentlich sept, nur fünf Linien sichtbar, $^2J_{\text{C,F}} = 29.4$ Hz, C-3), 87.9 (C-1), 123.0, 123.8 (CF_3), 151.9, 154.8 (C-5/C-6), 161.3 (CO_2Et), 168.1 (CO_2tBu).

$\text{C}_{27}\text{H}_{41}\text{F}_6\text{NO}_4$ (557.6) Ber. C 58.16 H 7.41 N 2.51
Gef. C 58.3 H 7.40 N 2.5

Beläßt man die Lösung von 30 mg (53.8 μmol) **15b** in 0.5 ml Hexadeuteriobenzol nach Zusatz von 0.4 μl (5.4 μmol) Trifluoressigsäure 10 h bei 20°C , so findet quantitative Isomerisierung zu **13e** statt (^1H - und ^{19}F -NMR-spektroskopische Identifizierung durch Peakerhöhung mit authentischem Produkt).

CAS-Registry-Nummern

1a: 52845-42-8 / **1b**: 5022-41-3 / **1c**: 34025-21-3 / **1d**: 52786-52-4 / **1e**: 19846-30-1 / **4a**: 83747-03-9 / **4b**: 51067-52-8 / **5a**: 37800-54-7 /

5b: 101160-34-3 / 5c: 10374-29-5 / 5d: 27593-61-9 / 6a: 101160-35-4 / 6b: 101160-36-5 / 6c: 101160-37-6 / 6d: 101160-38-7 / 6e: 101160-39-8 / 7a: 114760-62-2 / 7c: 101223-89-6 / 7d: 101223-90-9 / 8a: 101160-40-1 / 8b: 101160-41-2 / 8c: 101160-42-3 / 8d: 101160-43-4 / 8e: 101160-44-5 / 8f: 101160-45-6 / 11a: 114692-67-0 / 11b: 114692-68-1 / 11c: 114692-69-2 / 11e: 114692-78-3 / 12d: 114692-70-5 / 13a: 114692-71-6 / 13b: 114692-72-7 / 13c: 114692-73-8 / 13e: 114692-79-4 / 14b: 114692-74-9 / 14c: 114692-75-0 / 15a: 114692-76-1 / 15b: 114692-77-2

- ¹⁾ 22. Mitteilung: H. Richter, S. Arenz, G. Michels, J. Schneider, O. Wagner, M. Regitz, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1363.
- ²⁾ H. Wingert, M. Regitz, *Chem. Ber.* **119** (1986) 244.
- ³⁾ H. Wingert, M. Regitz, *Z. Naturforsch., Teil B*, **41** (1986) 1306.
- ⁴⁾ H. Wingert, G. Maas, M. Regitz, *Tetrahedron* **42** (1986) 5341.
- ⁵⁾ H. Wingert, H. Irngartinger, D. Kallfaß, M. Regitz, *Chem. Ber.* **120** (1987) 825.
- ⁶⁾ J. Fink, M. Regitz, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1986**, 239.
- ⁷⁾ J. Fink, W. Rösch, U.-J. Vogelbacher, M. Regitz, *Angew. Chem.* **98** (1986) 265; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 280.
- ⁸⁾ J. Fink, M. Regitz, *Tetrahedron Lett.* **25** (1984) 1711.
- ⁹⁾ J. Fink, M. Regitz, *Chem. Ber.* **118** (1985) 2255.
- ¹⁰⁾ J. Fink, H. Gumbel, Ph. Eisenbarth, M. Regitz, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1027.
- ¹¹⁾ W. Steglich, K. Burger, M. Dürr, E. Burgis, *Chem. Ber.* **107** (1974) 1488.
- ¹²⁾ R. Kupfer, S. Meier, E.-U. Würthwein, *Synthesis* **1984**, 688.
- ¹³⁾ J. Leuppert, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern, 1986.
- ¹⁴⁾ L. A. Paquette, L. M. Leichter, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 1765; **93** (1971) 5128.
- ¹⁵⁾ L. A. Paquette, M. R. Short, J. F. Kelly, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 7179; H. D. Martin, M. Hekman, *Angew. Chem.* **88** (1976) 447; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15** (1976) 431.
- ¹⁶⁾ H. E. Zaugg, *Synthesis* **1970**, 49; **1984**, 85 und 181. Zur Diels-Alder-Reaktion von Iminoverbindungen s. S. M. Weinreb, J. I. Levin, *Heterocycles* **12** (1979) 949.
- ¹⁷⁾ Kurzmitteilung: G. Michels, J. Fink, G. Maas, M. Regitz, *Tetrahedron Lett.* **26** (1985) 3315.
- ¹⁸⁾ Ph. Eisenbarth, M. Regitz, *Chem. Ber.* **115** (1982) 3796.
- ¹⁹⁾ Die estersubstituierten Brückenkopf-Kohlenstoffe treten bei höherem Feld in Resonanz als solche mit *t*Bu-Substituenten. Eine Unterscheidung beider Gerüstkohlenstoffe ist mit Hilfe ¹H-gekoppelter ¹³C-NMR-Spektren möglich: Erstere erscheinen als scharfe Signale, letztere sind aufgrund nicht aufgelöster ³J_{H,H}-Kopplungen markant verbreitert (s. auch vorhergehende Arbeiten dieser Serie).
- ²⁰⁾ G. Maier, R. Emrich, K.-D. Malsch, K.-A. Schneider, M. Nixdorf, H. Irngartinger, *Chem. Ber.* **118** (1985) 2798, sowie dort zitierte Literatur. Homocyclopropenyliumsalze spielen vermutlich auch bei Cycloadditionsreaktionen von Aldehyden und Ketonen an Cyclobutadiene eine wesentliche Rolle^{8,9)}.
- ²¹⁾ Ph. Eisenbarth, G. Maas, M. Regitz, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 5134.
- ²²⁾ J. Fink, G. Maas, M. Regitz, *J. Org. Chem.* **50** (1985) 3839.
- ²³⁾ W. C. Still, M. Kahn, A. Mitra, *J. Org. Chem.* **43** (1978) 2923.
- ²⁴⁾ Der sekundäre Kohlenstoff der Isopropylgruppe kann nicht lokalisiert werden.
- ²⁵⁾ Ein weiteres Signal ist nicht auffindbar, obwohl eine vierte *t*Bu-Gruppe ¹H-NMR-spektroskopisch nachweisbar ist. [79/88]