



gelbbraunlichen Kristallen vom Schmp. 128°C (Zers.) erhalten werden. Die Verbindung zeigt (Abb. 1), wie es für *c*-anellierte Furane typisch ist, eine intensive, langwellige UV-Absorption bei 376 nm (26600 cm<sup>-1</sup>). Es ist nicht sicher, ob diese Bande *einem* elektronischen Übergang entspricht: Bei der Zerlegung der Kurve in *symmetrische* Gaußfunktionen werden (Abb. 1) zwei weitere Vormaxima gefunden. Erwartungsgemäß reagiert **9** mit *N*-Phenylmaleinimid unter Bildung der Diels-Alder-Addukte **10a** und **10b**, deren Stereochemie sich aus den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren<sup>16)</sup> ergibt.

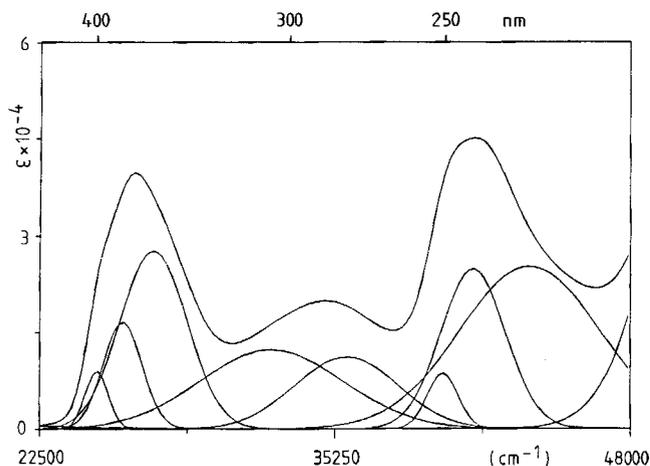


Abb. 1. UV-Spektrum von **9** (in Ethanol)<sup>33)</sup>

### Lumineszenzspektroskopische Untersuchungen

3-Methyl-4,6-diphenylfuro[3,4-*d*]isoxazol (**9**) zeigt in fester Lösung (Ethanol) bei 77 K ausschließlich Phosphoreszenz. Das Phosphoreszenzspektrum ist in Abb. 2 (Kurve a) wiedergegeben. Der 0,0-Übergang liegt bei 22420 cm<sup>-1</sup> (446 nm) und die mittlere Phosphoreszenzlebensdauer (gemessen an der Bande bei 446 nm) beträgt 1.5 s. Aus der relativ langen Lebensdauer folgt, daß es sich um eine  $\pi, \pi^*$ -Phosphoreszenz handelt. Das Auftreten von  $\pi, \pi^*$ -Phosphoreszenz bei gleichzeitigem Fehlen einer Fluoreszenz kann bei Abwesenheit von Schweratomeffekten in der Regel darauf zurückgeführt werden, daß sich im Termschema zwischen dem niedrigsten <sup>1</sup> $\pi, \pi^*$ -Anregungszustand und dem (phosphoreszierenden) <sup>3</sup> $\pi, \pi^*$ -Zustand  $n, \pi^*$ -Zustände befinden (entweder nur ein <sup>3</sup> $n, \pi^*$ -Zustand oder sowohl ein <sup>1</sup> $n, \pi^*$ - als auch ein <sup>3</sup> $n, \pi^*$ -Zustand). Intersystem Crossing zwischen <sup>1</sup> $\pi, \pi^*$ - und <sup>3</sup> $n, \pi^*$ -Zuständen bzw. Internal Conversion zwischen <sup>1</sup> $\pi, \pi^*$ - und <sup>1</sup> $n, \pi^*$ -Zuständen haben um mehrere Zehnerpotenzen größere Geschwindigkeitskonstanten als die Fluoreszenz aus <sup>1</sup> $\pi, \pi^*$ -Zuständen, so daß diese mit der strahlungslosen Desaktivierung in das Triplettssystem nicht konkurrieren kann<sup>17)</sup>. Im Gegensatz zu **9** zeigt das strukturell verwandte **2b** sowohl Phosphoreszenz als auch Fluoreszenz<sup>1)</sup>. Die Ursache der relativ kurzen Lebensdauer (75 ms) der  $\pi, \pi^*$ -Phosphoreszenz von **2b** dürfte der intra-annuläre Schweratomeffekt des S-Atoms sein<sup>18,19)</sup>.

Bei der Messung des Spektrums a in Abb. 2 vergingen zwischen Eingeben der abgewogenen Substanzmenge in das

Lösungsmittel und Beginn der Messung 79 s (Eingeben in das Lösungsmittel, Ultraschallung bei Raumtemperatur, Einfüllen der Lösung in die Phosphoreszenzküvette, Abkühlen der Lösung auf 77 K, Justieren der Küvette im Strahlengang). Bei Wiederholungsversuchen lag der Zeitbedarf ähnlich. Die für die Messung des Spektrums erforderliche Registrierzeit betrug 2 min. Nach weiteren 4 min Belichtung der festen Lösung (77 K) mit Licht der Wellenlänge 350 nm wurde das Phosphoreszenzspektrum b, nach insgesamt 14 min Belichtung das Spektrum c (Abb. 2) erhalten. Mit zunehmender Belichtungszeit wird die relative Intensität der Banden bei 22420 und 20920 cm<sup>-1</sup> kleiner, während die Intensität der Banden bei 18450 und 16780 cm<sup>-1</sup> zunimmt. Die mittlere Phosphoreszenzlebensdauer (gemessen an der Bande bei 18450 cm<sup>-1</sup>) beträgt 2.6 ms. Aus diesen Beobachtungen muß geschlossen werden, daß **9** photochemisch außerordentlich reaktiv ist. Die im Spektrum a bei 18450 und 16780 cm<sup>-1</sup> beobachteten Banden stammen vom Photoprodukt, das bereits während der Herstellung der festen Lösung und der Registrierung des Spektrums entsteht, und dessen Konzentration bei weiterer Belichtung der festen Lösung von **9** schnell zunimmt. Aufgrund der kurzen Lebensdauer der Phosphoreszenz des Photoprodukts wird angenommen, daß hier – im Gegensatz zur Phosphoreszenz von **9** – eine  $n, \pi^*$ -Phosphoreszenz vorliegt. Da – wie sich aus den Untersuchungen ergibt – die Photoreaktion in fester Lösung stattfindet, handelt es sich mit sehr großer Wahrscheinlichkeit um eine intramolekulare Reaktion (vide infra).

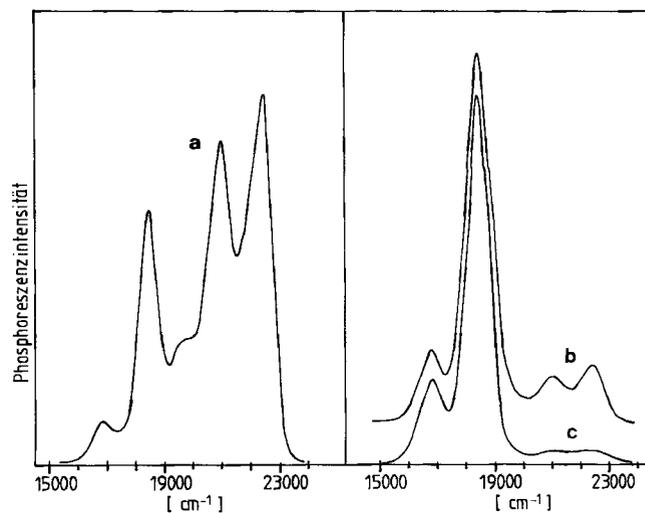


Abb. 2. Phosphoreszenzspektren (Ethanol, 77 K) von **9**. Spektrum a: direkt nach Lösungsherstellung; Spektrum b: nach 4 min. Belichtung; Spektrum c: nach insgesamt 14 min. Belichtung (bei 77 K mit Licht der Wellenlänge 350 nm)

Im Rahmen der Arbeit wurde auch **5** lumineszenzspektroskopisch charakterisiert (Ethanol, 77 K). Die Verbindung zeigt keine Fluoreszenz, sondern ausschließlich  $n, \pi^*$ -Phosphoreszenz (0,0-Bande: 22620 cm<sup>-1</sup>, weitere Banden: 21050, 19610 cm<sup>-1</sup>) mit einer Phosphoreszenzlebensdauer von 3.6 ms.

Tab. 1. Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und Dipolmomente für **1a**, **2a**, **3a** und **3b** nach PM3-Rechnungen für  $S_0$ ,  $S_1$  und  $T_1$  (Werte in Klammern: Ab-initio-Rechnungen [4-31g])<sup>a)</sup>

Bdg.	1a <sup>b)</sup>	2a <sup>c)</sup>	3a <sup>d)</sup>	3b <sup>e)</sup>
a	1.371 <sup>f)</sup> (1.364) <sup>f)</sup> 1.389 <sup>g)</sup> , 1.394 <sup>h)</sup>	1.378 (1.372) 1.412, 1.381	1.383 (1.377) 1.402, 1.381	1.376 (1.362) 1.394, 1.414
b	1.371 (1.364) 1.389, 1.394	1.381 (1.379) 1.385, 1.400	1.390 (1.385) 1.403, 1.419	1.393 (1.392) 1.378, 1.390
c	1.384 (1.352) 1.399, 1.438	1.371 (1.335) 1.405, 1.351	1.366 (1.333) 1.411, 1.347	1.369 (1.334) 1.380, 1.449
d	1.450 (1.449) 1.457, 1.443	1.462 (1.440) 1.460, 1.484	1.460 (1.429) 1.446, 1.479	1.459 (1.420) 1.488, 1.393
e	1.426 (1.434) 1.392, 1.372	1.729 (1.798) 1.663, 1.745	1.385 (1.370) 1.354, 1.390	1.369 (1.363) 1.278, 1.343
f	1.359 (1.342) 1.400, 1.414	1.765 (1.837) 1.752, 1.700	1.403 (1.403) 1.400, 1.383	1.499 (1.456) 1.755, 1.498
g	1.436 (1.447) 1.395, 1.373	1.355 (1.327) 1.366, 1.456	1.365 (1.332) 1.378, 1.452	1.310 (1.279) 1.275, 1.320
h	-	1.442 (1.449) 1.428, 1.353	1.447 (1.456) 1.431, 1.357	1.447 (1.442) 1.460, 1.428
i	-	1.372 (1.342) 1.373, 1.436	1.368 (1.342) 1.392, 1.455	1.369 (1.342) 1.373, 1.451
$\mu^{i, f)}$	0.109 (1.295) <sup>j)</sup>	1.220	0.876 (2.292)	3.190 (3.714)
$\mu^{i, g)}$	0.188	0.785	0.901	5.381
$\mu^{i, h)}$	0.158	0.486	0.801	2.545

<sup>a)</sup> Mit dem Programmsystem CADPAC (4.0)<sup>30)</sup> bestimmt (für **2a**: GAUSSIAN 86); die nach 3-21g berechneten Werte weichen davon ca. 0.01  $\text{\AA}$  ab. - <sup>b)</sup>  $E = -380.70713$  a.u.;  $\Delta H_f = +20.8$  kcal/mol. - <sup>c)</sup>  $E = -700.94426$  a.u.<sup>k)</sup>;  $\Delta H_f = +24.9$  kcal/mol. - <sup>d)</sup>  $E = -378.61137$  a.u.;  $\Delta H_f = -0.3$  kcal/mol. - <sup>e)</sup>  $E = -394.52710$  a.u.;  $\Delta H_f = +37.8$  kcal/mol. - <sup>f)</sup>  $S_0$ -Zustand. - <sup>g)</sup>  $S_1$ -Zustand. - <sup>h)</sup>  $T_1$ -Zustand. - <sup>i)</sup> Dipolmoment in Debye. - <sup>j)</sup>  $\mu = 0.736$  D (6-31g\*/3-21g). - <sup>k)</sup> Mit planarer Geometrie.

Die für die Berechnung der Übergangsenergien erforderlichen Strukturdaten sind weder für den Grundkörper (**3b**) noch für **9** bekannt. Aus diesem Grunde wurden sowohl für den Grundzustand als auch für angeregte Zustände nach semiempirischen und Ab-initio-Methoden die Geometrien berechnet. Für vergleichende Untersuchungen wurden auch die Grundkörper **1a**<sup>20)</sup>, **2a**, **3a** und **3b** mit herangezogen. Für die letzteren Verbindungen wurden die in Tab. 1 zusammengestellten Bindungslängen gefunden. Erwartungsgemäß stimmen die nach einem Ab-initio-Verfahren (Basis 4-31g)<sup>21)</sup> und nach PM3<sup>22)</sup> ermittelten Werte im allgemeinen gut überein; allerdings ist die Abweichung der Bindung d (zentrale Ringverknüpfung) für **2a**, **3a** und **3b** recht groß. Gleiches gilt bei **3b** für die Bindung f (N-O).

Generell muß man feststellen, daß der für die Bindung d experimentell gefundene Wert sowohl bei einem Vertreter des Typs **1**<sup>23)</sup> als auch bei **2b**<sup>1)</sup> und einem kürzlich dargestellten Furofuran des Typs **3a**<sup>24)</sup> kleiner ist als die berechnete Größe. Allerdings ist die Variation von  $\Delta H_f$  als Funktion dieser Bindung nach PM3 sowohl für **1a** als auch für **1b**, **2a**, **b**, **3a** und **3b** (Abb. 3) im Bereich der Gleichgewichtsgeometrie recht klein. Dies gilt allerdings nicht für die Bindung f (N-O) in **3b** (s. Abb. 3).

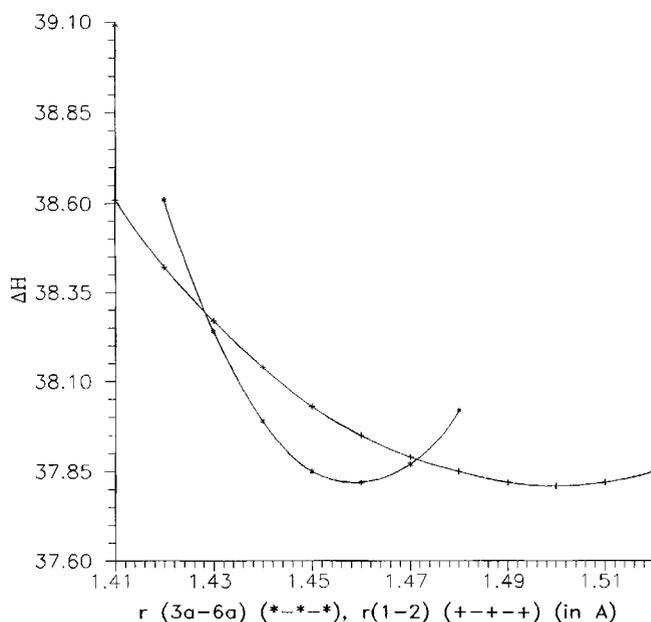


Abb. 3. Bildungsenthalpie ( $\Delta H_f$ , in kcal/mol) als Funktion von  $r(d)$  (+ ··· +) bzw.  $r(f)$  (\* ··· \*) für **3b** ( $S_0$ ; PM 3)

Die Geometrien der substituierten Derivate (**1b**, **2b**, **9**) unterscheiden sich nur geringfügig von denen der Grundkörper. Naturgemäß ist die Lage der Potentialminima von den Verdrillungswinkeln der Phenylreste gegenüber dem Basissystem abhängig; für **1b** liegt dieses Minimum bei  $|\Theta_1| = 10^\circ$  (Definition s. Tab. 2). Die Verbindung **2b** ist im planaren Zustand am energieärmsten, während bei **9** (aufgrund der Methylgruppe  $|\Theta_1| = 23.7^\circ$  erhalten wird ( $|\Theta_2| = 8^\circ$ ). Allerdings ist auch hier, wie für **1b**, **2b** und **9** gefunden und für **9** in Abb. 4 dargestellt, die Variation von

Tab. 2. Ausgewählte Torsionswinkel bei **1b**, **2b** und **9** ( $S_0$ ,  $S_1$ - und  $T_1$ -Zustände) (berechnet nach PM3)

$\theta$	<b>1b</b>			<b>2b</b>			<b>9</b>		
	$S_0$	$S_1^{a)}$	$T_1^{a)}$	$S_0$	$S_1^{a)}$	$T_1^{a)}$	$S_0$	$S_1^{a)}$	$T_1^{a)}$
$ \Theta_1 ^{b)}$	10.0	2.7	1.0	0.0	0.4	3.6	23.7	13.7	8.7
$ \Theta_2 ^{c)}$	10.0	2.6	1.4	0.2	0.0	0.9	0.8	3.9	1.3

<sup>a)</sup> Bei der Geometrieoptimierung wurden 36 Konfigurationen berücksichtigt (C.I. = 4). – <sup>b)</sup>  $\Theta_1 = \Theta(a-b-c-d)$ . – <sup>c)</sup>  $\Theta(a-c-f-g)$ .

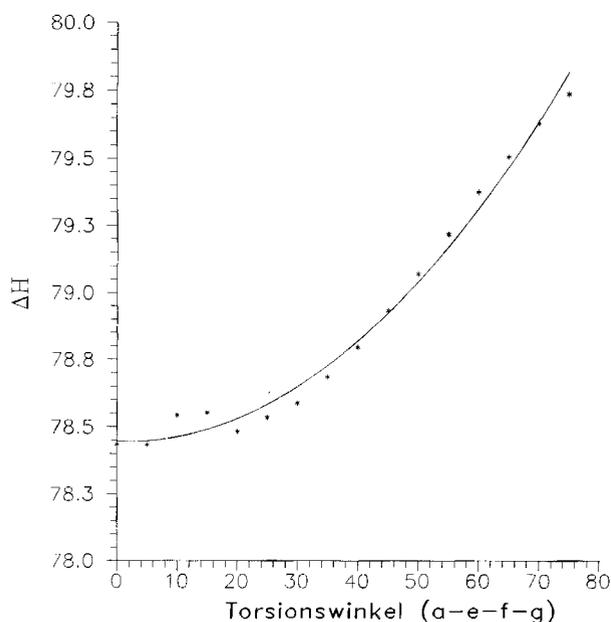


Abb. 4. Bildungsenthalpie ( $\Delta H_f$ , in kcal/mol) als Funktion des Torsionswinkels  $\Theta(a-e-f-g)$  für **9** ( $S_0$ ; PM3) ( $\Delta H_f = 78.45 - 9.78 \cdot 10^{-2} \cdot \Theta + 2.56 \cdot 10^{-4} \cdot \Theta^2$ )

$\Delta H_f$  mit  $|\Theta_2|$  nach PM3 nur gering ( $\Delta\Delta H_f = \Delta H_f[75^\circ] - \Delta H_f[0^\circ] = 1.3$  kcal/mol).

Mit den *berechneten* Geometrien wurden nach einem CNDO/S-Verfahren unter Einschluß von einfach und doppelt angeregten Konfigurationen die vertikalen Übergangsenergien berechnet. Sowohl für **1b** als auch für **2b** stimmt die experimentell gefundene langwellige Absorptionsbande mit dem berechneten Wert gut überein, während für **1a** eine recht starke Abweichung beobachtet wird. Für **9** findet man insgesamt 9 Übergänge mit  $\lg \epsilon \geq 2.6$ , von denen die intensivsten ( $\lg \epsilon \geq 3.5$ ), die  $\pi, \pi^*$ -Anregungen entsprechen, in Tab. 3 aufgeführt sind. Es sei jedoch, wie bereits eingangs erwähnt, darauf hingewiesen, daß die nach der Gauß-Analyse des experimentellen UV-Spektrums zu erwartenden langwelligeren Vorbanden (s. Abb. 1) nach dieser Rechnung *nicht* aufgefunden werden.

Nach einer elektronischen Anregung zu einem  $S_1$ - (bzw. nach einem Übergang zu einem  $T_1$ -) Zustand können sich, wie dies schon häufig beobachtet worden ist<sup>25)</sup>, die Geometrien teilweise drastisch ändern. Dies trifft bei den Grundkörpern (**1a**, **2a**, **3a**, **b**) besonders für den  $S_1$ -Zustand von **3b** zu. Die Länge der N–O-Bindung weitet sich von 1.499 ( $S_0$ ) auf 1.775 Å ( $S_1$ ) auf; gleichzeitig vergrößert sich das Dipolmoment. Erwartungsgemäß ändert sich im Bereich  $1.755 \leq r(N-O) \leq 1.790$  Å die Bildungsenthalpie  $\Delta H_f$  nur wenig (Abb. 5; Approximation durch ein Polynom 2. Grades). Bemerkenswert ist die berechnete (PM3) Geometrie höher angeregter Zustände von **3b**: Während **3b** ( $S_1$ ) und **3b** ( $T_1$ ) als planar erhalten werden, sind in **3b** ( $S_2$ ) und **3b** ( $T_2$ ) die Ebenen der beiden Fünfringe um ca.  $20^\circ$  [**3b** ( $S_2$ )] bzw. ca.  $25^\circ$  [**3b** ( $T_2$ ); s. Abb. 6] gegeneinander geneigt. Allerdings stellt **3b** ( $T_2$ ) mit dieser – nichtplanaren – Struktur nur ein lokales Potentialminimum dar; man findet noch ein weiteres Minimum mit planarer Struktur, welches sich von dem zuvor genannten um  $\Delta H_f \approx 3.5$  kcal/mol unterscheidet. Es sei angemerkt, daß **1a** ( $S_2$ ), **1a** ( $T_2$ ), **2a** ( $S_2$ ) und **2a** ( $T_2$ ) mit der hier verwendeten semiempirischen Methode<sup>26)</sup> als eben gefunden werden. Prinzipiell ähnliche Ergebnisse wurden auch für die phenylsubstituierten Derivate **1b**, **2b** und **9** erhalten: Während sich **1b** ( $S_0$ ), **1b** ( $S_1$ ) und **1b** ( $T_1$ ) einerseits und **2b** ( $S_0$ ), **2b** ( $S_1$ ) und **2b** ( $T_1$ ) andererseits in Bindungslängen und -winkeln nur wenig unterscheiden (lediglich die Torsionswinkel der Phenylreste sind geändert, s. Tab. 2), tritt beim Übergang von **9** ( $S_0$ ) zu **9** ( $S_1$ ) eine Aufweitung des N–O-Abstandes von 1.481 zu 1.604 Å ein; für **9** ( $T_1$ ) wird 1.452 Å erhalten<sup>27)</sup>. Die bereits erwähnten nichtplanaren Strukturen der 5-5-Systeme **3b** ( $S_2$ ) und **3b** ( $T_2$ ) finden sich auch bei **9**: Die durch die Atome O-1, N-2, C-3, C-3a und C-6a einerseits und C-3a, C-4, O-5, C-6 und C-6a aufgespannten besten Ebenen bilden bei **9** ( $S_2$ ) und **9** ( $T_2$ ) Winkel von  $\Theta = 8.5$  bzw.  $6.4^\circ$ . Bestimmt man mit den für die  $S_1$ - und  $T_1$ -Zustände erhaltenen Geometrien wiederum nach dem CNDO/S-Verfahren die vertikalen Übergangsenergien, so findet man Werte (Tab. 3), die mit den experimentell bestimmten Fluoreszenz- (für **1b**) bzw. Phosphoreszenzmaxima (für **9**) sehr gut übereinstimmen. Für **9** ist  $\Delta E(S_1 - T_1)$  sehr klein (CNDO/S); nach PM3 findet man  $\Delta\Delta H_f(S_1 - T_1) = 30$  kcal/mol. In Tab. 3 sind auch die nach PM3 bestimmten

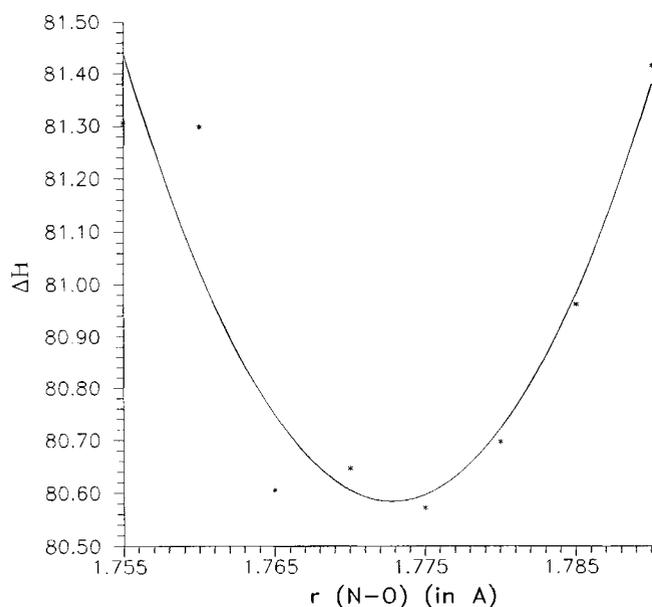


Abb. 5. Bildungsenthalpie ( $\Delta H_f$ , in kcal/mol) als Funktion von  $r(f)$  für **3b** ( $S_1$ ; PM3)

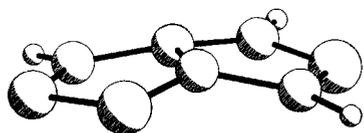


Abb. 6. Berechnete Struktur von **3b** ( $T_2$ )

vertikalen Übergangsenergien aufgenommen. Die für **1b**, **2b** und **9** berechneten Werte für  $S_0 \rightarrow S_1$  liegen im erwarteten Bereich; ähnliches gilt für  $S_1 \rightarrow S_0$  (**1b**), während die  $T_1$ -Übergänge für **2b** und **9** nicht mit den beobachteten Daten übereinstimmen. Die Lage des  $T_1$ -Zustandes von **1b** ist nicht sicher bekannt.

Abschließend sei kurz auf die bereits erwähnte photochemische Instabilität von **9** eingegangen. Wie berichtet, findet man für **9** ( $S_1$ ) einen N–O-Abstand von 1.604 Å; möglicherweise setzt auch hier die photochemische Primärreaktion mit einem Bindungsbruch ein<sup>28b)</sup>. Modellrechnungen an **3b** und **4** zeigen, daß **4** um ca. 11 kcal/mol stabiler ist als **9** (UHF). Experimentell ist der Verlauf der Photoreaktion bislang noch nicht weiter untersucht worden.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Verband der Chemischen Industrie – Fonds der Chemischen Industrie – und dem Kultusministerium für Bildung, Wissenschaft, Jugend und Kultur des Landes Schleswig-Holstein für die Gewährung von Personal- und Sachmitteln. M.Z. dankt Herrn K. Bullik, Rütgerswerke AG, für seine Mitarbeit bei den lumineszenzspektroskopischen Untersuchungen.

## Experimenteller Teil

NMR: Varian EM 390 und AM 300, interner Standard TMS. – IR: Spektrometer 283 B der Fa. Perkin-Elmer. – UV: Spektralphotometer DMR 10 (C. Zeiss, Oberkochen). – MS: MAT 8230 der Fa. Finnigan. – Fluoreszenz- und Phosphoreszenzmessungen:

Tab. 3. Vertikale Übergangsenergien für **1a**, **b**, **3b**, **9** (CNDO/S-CI)<sup>a)</sup>, **1b**, **2b**, **5**, **9**, *o*-Dibenzoylbenzol und 2,3-Dibenzoylthiophen (PM3, Werte in nm)

	$S_0 \rightarrow S_1$	$S_0 \rightarrow T_1$	$S_1 \rightarrow S_0$	$S_2 \rightarrow S_0$	$T_1 \rightarrow S_0$	$T_2 \rightarrow S_0$
<b>1a</b> <sup>b)</sup>	307.5 (2.749) 283.0 (4.223) 245.3 (3.286)		331		342.5	
<b>1b</b> <sup>b)</sup>	416.7 (4.694) 271.5 (4.401) 240.4 (4.194) 232.8 (4.395)		449.5		461.4	
<b>3b</b> <sup>b)</sup>	311.0 (3.464) 228.5 (3.850) 214.1 (3.972)		350.4		372.3	
<b>9</b> <sup>b)</sup>	377.4 (4.524) 293.5 (4.371) 244.2 (4.445) 230.4 (3.835)		452.4		448.8	
<b>1b</b> <sup>c, d)</sup>	406, 321, 266, 230	632	451 <sup>e)</sup>	418	1087 <sup>f)</sup>	805
<b>g</b> <sup>g)</sup>	225, 211	265	384		540	
<b>2b</b> <sup>c, h)</sup>	389, 325, 266, 250	540	442		1008	
<b>j</b> <sup>c)</sup>	263, 231, 227	378	304		783	
<b>5</b> <sup>c, j)</sup>	248, 207	307	448		797	
<b>9</b> <sup>c, k)</sup>	366, 287, 256, 251	501	421		748	

<sup>a)</sup> G. Buemi, *QCPE Bulletin* **9** (1989) 76. – <sup>b)</sup> CNDO/S-CI unter Einschluß einfach und doppelt angeregter Konfiguration mit  $\Phi(i) \leq 10.0$  eV. – <sup>c)</sup> PM3. – <sup>d)</sup>  $\Delta H_f(S_0) = 70.0$  kcal/mol,  $\mu = 0.053$  D;  $\mu(S_1) = 0.658$  D;  $\mu(T_1) = 0.760$  D;  $\mu(S_2) = 0.944$  D;  $\mu(T_2) = 2.412$  D. – <sup>e)</sup> Fluoreszenzspektrum<sup>1)</sup>. – <sup>f)</sup> Zur Lage des  $T_1$ -Zustandes: A. Singh, N. R. McIntyre, G. W. Koroll, *Photochem. Photobiol.* **28** (1978) 595. – <sup>g)</sup> *o*-Dibenzoylbenzol;  $\Delta H_f(S_0) = 13.3$  kcal/mol,  $\mu = 2.956$  D;  $\mu(S_1) = 3.657$  D;  $\mu(T_1) = 2.798$  D. – <sup>h)</sup>  $\Delta H_f(S_0) = 75.6$  kcal/mol,  $\mu = 1.341$  D;  $\mu(S_1) = 1.137$  D;  $\mu(T_1) = 0.962$  D. – <sup>i)</sup> 2,3-Dibenzoylthiophen;  $\Delta H_f(S_0) = 23.6$  kcal/mol,  $\mu = 1.154$  D;  $\mu(S_1) = 1.319$  D;  $\mu(T_1) = 1.080$  D. – <sup>j)</sup>  $\Delta H_f(S_0) = 18.5$  kcal/mol,  $\mu = 2.226$  D;  $\mu(S_1) = 3.757$  D;  $\mu(T_1) = 2.038$  D. – <sup>k)</sup>  $\Delta H_f(S_0) = 78.4$  kcal/mol,  $\mu = 3.772$  D;  $\mu(S_1) = 2.490$  D;  $\mu(T_1) = 2.049$  D;  $\mu(S_2) = 5.416$  D;  $\mu(T_2) = 3.591$  D.

Aminco-Keirs-Spektrophosphorimeter, Ermittlung der Phosphoreszenzlebensdauern unter Verwendung eines Oszillographen Tektronix 5403, in Ethanol (Merck, Uvasol) bei 77 K. – Elementaranalysen: Fa. I. Beetz, Kronach, und Institut für Anorganische Chemie der Universität Kiel. – Schmelzpunkte: nicht korrigiert.

PM3- und AM1-Rechnungen: Programmsystem MOPAC (Versionen 5.00 und 6.00)<sup>29)</sup>, Ab-initio-Rechnungen: Programmsysteme CADPAC (Issue 4.0)<sup>30)</sup>, GAUSSIAN 86<sup>31)</sup> und GAUSSIAN 88<sup>32)</sup>. Die Rechnungen wurden am Rechenzentrum der Universität Kiel (CRAY-XMP) und am Konrad-Zuse-Zentrum für Informationstechnik Berlin (CRAY-XMP) durchgeführt. Gauss-Analyse des UV-Spektrums: Programmsystem SPECTRA-CALC (Galactic Ind.) an einem PC Acer 1100.

Acetonitril, Diethylether und Tetrahydrofuran wurden über Aluminiumoxid basisch (Woelm, Aktivität super) filtriert; Benzol und Cyclohexan wurden von Natrium/Benzophenonketyl, 1,2-Dichloroethan und Essigsäure-ethylester von wasserfreiem Kaliumcarbonat und Triethylamin von Kaliumhydroxidplättchen abdestilliert.

*Dirhodium(II)-tetraacetat* wurde nach Literaturangaben<sup>15)</sup> aus Rhodium(III)-chlorid-trihydrat und Natriumacetat/Essigsäure in

Form von dunkelgrünen Kristallen gewonnen. Ausb. 64% (Lit.<sup>15</sup> 76%).

**Dibenzoylacetylen:** Aus 1,2-Dibenzoyl-1,2-dibromethan mit Triethylamin in Aceton<sup>34</sup>. Ausb. 73% (Lit.<sup>34</sup> 82–95%), Schmp. 109°C (Lit.<sup>34</sup> 110–111°C).

**4,5-Dibenzoyl-3-methylisoxazol (5):** Eine Suspension von 4.10 g (17.5 mmol) Dibenzoylacetylen in 8 ml Benzol wurde zunächst mit 3.8 ml (35 mmol) Phenylisocyanat und danach mit einer Mischung aus 1.30 ml (18 mmol) Nitroethan, 3 Tropfen Triethylamin und 5 ml Benzol tropfenweise versetzt, anschließend 90 min zum Sieden erwärmt, nach dem Abkühlen filtriert, das Filtrat mit 2 N HCl, ges. Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. abgedampft. Der Rückstand wurde mit Cyclohexan/Essigester (7:1) an Kieselgel chromatographiert und die Hauptfraktion ( $R_f = 0.30$ ) nach Anreiben mit Ethanol mehrfach aus diesem Lösungsmittel umkristallisiert. Ausb. 2.61 g (51%) farblose Stäbchen vom Schmp. 96.5°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3060 \text{ cm}^{-1}$  (w, C=C–H), 1655 (s, C=O), 1650 (s, C=O), 1590 (s, C=N), 1580 (s), 1450 (s, CH<sub>3</sub>), 920 (m), 890 (m), 725 (m), 685 (m). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 2.38$  (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 7.22–7.98 (m, 10H, ar-H). – <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 10.41$  (q, CH<sub>3</sub>), 122.26 (s, C-5), 128.62 (d, ar-C), 128.69 (d, ar-C), 128.86 (d, ar-C), 129.77 (d, ar-C), 133.70 (d, *p*-ar-C), 134.34 (d, *p*-ar-C), 135.08 (s, CO-ar-C), 137.29 (s, CO-ar-C), 159.53 (s, C-3), 165.26 (s, C-5), 181.55 (s, 5-CO\*), 188.44 (s, 4-CO\*); \*Zuordnung unsicher. – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 291 (33) [M<sup>+</sup>], 262 (4), 214 (5), 198 (9), 186 (9), 105 (100), 77 (68), 51 (21).

C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>3</sub> (291.1)

Ber. C 74.21 H 4.50 N 4.81

Gef. C 73.92 H 4.50 N 5.15

Molekülmasse Ber. 291.0913 Gef. 291.0904 (MS)

**4-Benzoyl-5-( $\alpha$ -hydroxybenzyl)-3-methylisoxazol (6):** 200 mg (0.7 mmol) **5** wurden in 2 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran unter Stickstoff gelöst und innerhalb von 5 min zu einer Suspension von 533 mg (2.1 mmol) Lithium-tri-*tert*-butoxyhydridoaluminat in 25 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran getropft. Anschließend wurde 30 min bei Raumtemp. gerührt. Dünnschichtchromatographisch war zu diesem Zeitpunkt nur noch ein Produkt nachweisbar. Die Reaktionsmischung wurde mit gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung, Wasser und 2 N HCl bis zur Lösung des Niederschlags versetzt, die wäßrige Phase mit Ether extrahiert, die organische Phase mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen und nach Trocknen mit Natriumsulfat das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wurde ein farbloses, zähes Öl erhalten, das weder kristallisiert noch destilliert werden konnte. Ausb. 187 mg (91%),  $R_f$  (Kieselgel, Cyclohexan/Essigester 4:1) = 0.28. – IR (Film):  $\tilde{\nu} = 3100\text{--}3600$  (OH), 1655  $\text{cm}^{-1}$  (CO). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 2.07$  (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 4.12 (d, 1H, OH, mit D<sub>2</sub>O austauschbar), 5.93 (d, 1H, nach D<sub>2</sub>O-Austausch s), 7.15–7.75 (m, 10H, ar-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 11.49$  (q, CH<sub>3</sub>), 69.07 (d, dt, <sup>1</sup>J = 60 Hz, C-5'), 116.63 (s, C-4), 158.53 (s, q, C-3), 175.75 (s, dd, C-5), 199.99 (s, t, C-4'), 125–139 (ar-C).

C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>3</sub> Ber. 293.1044 Gef. 293.1048 (MS)

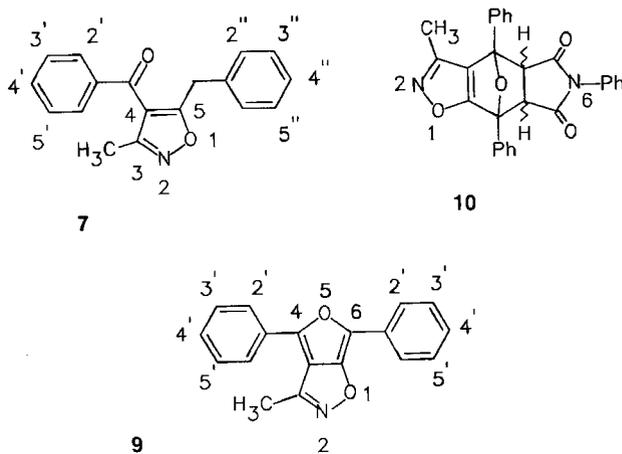
**4-Benzoyl-5-benzyl-3-methylisoxazol (7):** 6.00 g (21.0 mmol) des Diketons **5** und 36.3 g SnCl<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O (161 mmol) wurden in 150 ml Essigsäure/konz. Salzsäure (4:1) 1 h auf 100°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung mit 400 ml Wasser versetzt und mit Natronlauge vorsichtig neutralisiert; dabei fiel ein weißer Feststoff aus. Dieser wurde durch Zugabe von einigen ml 5 N HCl wieder in Lösung gebracht, die wäßrige Phase mehrmals mit insgesamt 2 ml Ether extrahiert, die etherische Phase mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Hauptprodukt

wurde durch Radialchromatographie mit Cyclohexan/Essigester (7:1) gereinigt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde ein farbloses Öl erhalten, welches durch eine Kugelrohrdestillation bei einer Ofentemp. von 150°C/10<sup>-2</sup> Torr gereinigt werden konnte. Ausb. 4.8 g (84%),  $R_f$  (Kieselgel, Cyclohexan/Essigester 7:1) = 0.30. – IR (Film):  $\tilde{\nu} = 3030 \text{ cm}^{-1}$  (m), 3015 (m), 2930 (w, CH<sub>2</sub>), 1745 (s, C=O), 1655 (s, C=C), 1600 (s, C=N), 1580 (s), 1440 (m, CH<sub>3</sub>), 905 (m), 735 (m), 695 (m). – UV (CH<sub>3</sub>CN):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 251 nm (4.173). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 2.22$  (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 4.02 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 7.00–7.73 (m, 12H, ar-H). – <sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Numerierung s. Schema 2):  $\delta = 11.32$  (q, CH<sub>3</sub>), 32.99 (t, CH<sub>2</sub>), 116.42 (s, C-4), 127.09 (d, ar-C), 128.66 (d, ar-C), 128.70 (d, ar-C), 128.74 (d, ar-C), 128.93 (d, ar-C), 133.23 (d, C-4'), 134.97 (st, *J* = 7.1 Hz, C-1'), 138.37 (st, *J* = 8.0 Hz, C-1'), 159.28 (sq, *J* = 6.7 Hz, C-3), 173.57 (st, *J* = 7.1 Hz, C-5), 190.17 (st, *J* = 4.0, C=O). – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 277 (100) [M<sup>+</sup>], 248 (27), 186 (28), 167 (14), 130 (27), 105 (73), 91 (50), 77 (69), 65 (21).

C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub> Ber. 277.1095 Gef. 277.1099 (MS)

C<sub>17</sub><sup>13</sup>C<sub>1</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub> Ber. 278.1130 Gef. 278.1124 (MS)

#### Schema 2



**4-Benzoyl-5-( $\alpha$ -diazobenzyl)-3-methylisoxazol (8):** Eine Lösung von 3.30 g (12.0 mmol) **7** in 160 ml wasserfreiem Acetonitril wurde unter Stickstoff bei 0°C nacheinander mit 2.5 ml (16.7 mmol) 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en und einer Lösung aus 3.30 g (16.7 mmol) *p*-Toluolsulfonylazid in 25 ml wasserfreiem Acetonitril versetzt und 15 min bei dieser Temp. sowie 3 d bei Raumtemp. gerührt. Die erhaltene gelbrote Mischung wurde i. Vak. eingedampft, der Rückstand über eine Säule aus basischem Aluminiumoxid (Aktivität IV) mit Essigester als Elutionsmittel filtriert, weiter durch Radialchromatographie mit Cyclohexan/Essigester (7:1) an Kieselgel und anschließend durch Kristallisation aus Cyclohexan/Essigester gereinigt. Rote Blättchen vom Schmp. 106°C, Ausb. 2.8 g (78%),  $R_f$  (Kieselgel, Cyclohexan/Essigester 7:1) = 0.32;  $R_f$  (Aluminiumoxid, Cyclohexan/Essigester 7:1) = 0.40. – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3060 \text{ cm}^{-1}$  (w), 2040 (s, CN<sub>2</sub>), 1660 (s, C=O), 1635 (s, C=C), 1595 (s, C=N), 1575 (m), 1445 (m, CH<sub>3</sub>), 940 (m), 935 (m), 875 (m), 755 (m), 745 (m), 690 (m). – UV (CH<sub>3</sub>CN):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 213 nm (4.447), 244 (4.327), 274 (4.255), 306 (3.965), 321 (3.870). – <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 2.25$  (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 7.16–7.67 (m, 10H, ar-H). – <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 11.63$  (q, CH<sub>3</sub>), 60.98 (s, CN<sub>2</sub>), 112.17 (s, C-4), 124.84 (dt, C-3'', C-5''), 125.51 (s, C-1''), 126.86 (dt, C-4''), 128.63 (dd, C-2'', C-6''), 128.74 (dt, C-3', C-5'), 129.29 (dd, C-2', C-6'), 133.13 (dt, C-4'), 138.66 (st, C-1'), 160.04 (sq, C-3), 164.72 (s, C-5), 188.66 (s, C=O) (Bezifferung der NMR-Spektren

analog zu **7**; \*Zuordnung unsicher). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 303 (2) [ $M^+$ ], 291 (10), 275 (32), 246 (6), 232 (5), 218 (6), 205 (5), 178 (13), 165 (10), 142 (9), 129 (24), 105 (100), 77 (74).

$C_{18}H_{13}N_3O_2$  Ber. 303.1012 Gef. 303.1010 (MS)

$C_{18}H_{13}NO_2$  Ber. 275.0986 Gef. 275.0966 (MS)

$C_{18}H_{13}N_3O_2$  (303.3) Ber. C 71.28 H 4.32 N 13.86  
Gef. C 70.96 H 4.27 N 13.88

### 3-Methyl-4,6-diphenylfuro[3,4-d]isoxazol (**9**)

a) 640 mg (2.2 mmol) des Hydroxyketons **6** wurden in eine Blitz-Vakuum-Thermolyse-Apparatur übergeführt und bei einem Druck von  $10^{-3}$  Torr und einer Ofentemp. von 600°C pyrolysiert (einschließlich Aufheizphase 4 h). Die Vorlage wurde während der gesamten Versuchsdurchführung mit Aceton/Trockeneis gekühlt. Nach Abkühlen auf etwa 300°C wurde die Apparatur langsam mit Argon begast, das erhaltene gelbe Produkt aus der Kühlfalle mit Dichlormethan (mit basischem Aluminiumoxid gereinigt) herausgewaschen und chromatographisch an Kieselgel mit Cyclohexan/Essigester (4:1) getrennt. Das Furoisoxazol **9** konnte nur durch Vergleich der Massenspektren (s. unter b) identifiziert werden. Ausb. 1.5 mg (0.2%).

b) Eine Lösung von 382 mg (1.3 mmol) der Diazoverbindung **8** in 100 ml wasserfreiem, entgastem 1,2-Dichlorethan (zur Trocknung der Apparatur wurden beim Entgasen unter Stickstoff ca. 10 ml des Lösungsmittels durch den ungekühlten Rückflußkühler abdestilliert und verworfen) wurde innerhalb von 3 h zu einer siedenden Lösung von 50 mg (0.1 mmol) Dirhodium(II)-tetraacetat in 80 ml wasserfreiem, entgastem 1,2-Dichlorethan getropft. Während des gesamten Vorganges wurde Stickstoff durch die Lösung geleitet und die Apparatur vor Licht geschützt. Die erhaltene grüngelbe Mischung wurde noch 1 h bei dieser Temp. belassen und über Nacht unter Stickstoff abgekühlt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand über eine kurze, lichtgeschützte Kieselgelsäule (0.06–0.20 mm; zuvor mit wasserfreiem, entsäuertem Essigester gespült) mit wasserfreiem, entsäuertem Essigester filtriert. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand durch Radialchromatographie mit Cyclohexan/Essigester (7:1) an Kieselgel aufgetrennt. Die Verbindung wurde aus absol. Ethanol umkristallisiert, Ausb. 97 mg (27%), Zers.-P. 128°C,  $R_f$  (Kieselgel, Cyclohexan/Essigester 7:1) = 0.38. — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3080  $cm^{-1}$  (w), 1710 (s), 1630 (s, C=N), 1595 (m), 1560 (m), 1430 (s,  $CH_3$ ), 1295 (s, C—O), 920 (s), 775 (s), 700 (s). — UV ( $CH_3CN$ ):  $\lambda_{max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 245 nm (4.147), 286 (3.741), 375 (3.931). — UV (EtOH):  $\lambda_{max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 240 nm (4.659), 245 (sh, 4.653), 285 (4.292), 376 (4.606). —  $^1H$ -NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 2.43 (s, 3H,  $CH_3$ ), 7.20 (tt,  $J_{4,3} = J_{4,5} = 7.5$  Hz,  $J_{4,2} = J_{4,6} = 1.27$ , 1H, 4'-H), 7.33 (tt,  $J_{4,3} = J_{4,5} = 7.5$  Hz,  $J_{4,2} = J_{4,6} = 1.27$ , 1H, 4'-H), 7.36–7.40 (m, 4H, 3'-,5'-H), 7.79–7.70 (m, 4H, 2'-,6'-H). —  $^{13}C$ -NMR (75 MHz,  $CDCl_3$ , Numerierung s. Schema 2):  $\delta$  = 12.92 (q,  $CH_3$ ), 121.25 (s, C-3a), 123.11 (d, t<sup>+</sup>, ar-C), 124.80 (d, t<sup>+</sup>, ar-C), 126.53 (dt, ar-C), 128.39 (dt, ar-C), 128.92 (dd, o-ar-C), 129.13 (dd, o-ar-C), 129.81 (s, 4-ar-C oder 6-ar-C), 129.93 (s, 4-ar-C oder 6-ar-C), 133.82 (dt, ar-C), 134.44 (dt, ar-C), 137.41 (s, C-4 oder C-6), 139.28 (s, C-4 oder C-6), 151.36 (s, C-6a), 159.69 (s, C-3). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 276 (20), 275 (75) [ $M^+$ ], 274 (5), 247 (4), 246 (10), 232 (4), 218 (10), 205 (3), 178 (8), 170 (3), 169 (9), 142 (15), 129 (38), 105 (100), 88 (25), 77 (64).

$C_{18}H_{13}N_2$  Ber. 275.0946 Gef. 275.0946 (MS)

$C_{17}^{13}C_1H_{13}NO_2$  Ber. 276.0969 Gef. 276.0974 (MS)

*endo/exo-4,4a,7a,8-Tetrahydro-3-methyl-4,6,8-triphenyl-4,8-epoxy-6H-pyrrolo[3',4':4,5]benzo[1,2-d]isoxazol-5,7-dion (10a,b)*: Eine Lösung von 500 mg (1.6 mmol) **8** in 100 ml entgastem, wasserfreiem 1,2-Dichlorethan wurde unter Lichtausschluß innerhalb

von 2 h zu einer siedenden Lösung von 50 mg (0.1 mmol) Dirhodium(II)-tetraacetat und 294 mg (1.7 mmol) *N*-Phenylmaleinimid in 80 ml entgastem, wasserfreiem 1,2-Dichlorethan getropft. Während des gesamten Vorganges wurde langsam Stickstoff durch die Lösung geleitet. Anschließend wurde noch 2 h unter Rückfluß erhitzt, über Nacht unter Stickstoff abgekühlt, die grüngelbe Mischung i. Vak. eingengt und der Rückstand mit wasserfreiem Essigester über Kieselgel (0.063–0.2 mm) filtriert. Das Filtrat wurde i. Vak. eingedampft, durch Radialchromatographie an Kieselgel unter Gradientenelution [Cyclohexan/Essigester (7:1) bis (2:1)] und durch fraktionierende Kristallisation der Einzelfraktionen gereinigt.

1. Substanz: 32 mg (32%) **5** vom Schmp. 96°C; 2. Substanz: 289 mg (39%) **10a, b** in farblosen Kristallen vom Schmp. 223°C.  $R_f$  (Kieselgel, Cyclohexan/Essigester 2:1) = 0.52. — IR (KBr): : 1775  $cm^{-1}$  (CO—N—CO), 1755 (s, C=O), 1710 (s), 1500 (s), 1450 (s), 1375 (s), 1190 (s), 760, 690 (s, 5 benachbarte arC—H). — Numerierung s. Schema 2, eine Differenzierung zwischen beiden Diastereomeren wird bei der Zuordnung durch hochgestellte Zahlen symbolisiert. —  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 2.00 [s, 3H,  $CH_3^{(1)}$ ], 2.02 [s, 3H,  $CH_3^{(2)}$ ], 3.90–4.33 [m, 2H, 4a-H/7a-H<sup>(1+2)</sup>], 6.80–7.00 [m, 2H, 2'-H<sup>(2)</sup>], 7.15–7.25 [m, 2H, 2'-H<sup>(1)</sup>], 7.33–7.60 [m, 9H, 3'-H/3'-H/4'-H/4'-H<sup>(1+2)</sup>], 7.77–8.03 [m, 4H, 2'-H<sup>(1+2)</sup>]. —  $^1H$ -NMR (200 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 2.01 [s, 3H,  $CH_3^{(1)}$ ], 2.05 (s, 3H,  $CH_3^{(2)}$ ), 4.00, 4.27 [„AB-System“,  $J_{AB} = 9.4$  Hz, 2H, 4a-H/7a-H<sup>(1)</sup>], 4.13, 4.30 [„AB-System“,  $J_{AB} = 7.8$  Hz, 2H, 4a-H/7a-H<sup>(2)</sup>], 6.91–6.96 [m, 2H, 2'-H<sup>(2)</sup>], 7.20–7.25 [m, 2H, 2'-H<sup>(1)</sup>], 7.37–7.54 [m, 9H, 3'-H/3'-H/4'-H/4'-H<sup>(1+2)</sup>], 7.79–7.98 [m, 4H, 2'-H<sup>(1+2)</sup>]. Die Protonen (1) konnten dem *endo*-Isomeren, die Protonen (2) dem *exo*-Isomeren zugeordnet werden. Das Isomerenverhältnis *endo/exo* beträgt 1:2. — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 448 (11) [ $M^+$ ], 343 (15), 302 (17), 275 (22), 272 (37), 257 (11), 247 (13), 232 (27), 204 (17), 173 (28), 129 (24), 115 (12), 105 (100), 102 (18), 77 (48). — MS (CI, Isobutan):  $m/z$  (%) = 449 (25) [ $M^+ + 1$ ], 421 (12), 277 (23), 276 (100), 174 (68).

$C_{28}H_{20}N_2O_4$  Ber. 448.1413 Gef. 448.1418 (MS)

### CAS-Registry-Nummern

**1a**: 270-75-7 / **1b**: 5471-63-6 / **2a**: 250-64-6 / **2b**: 105480-49-7 / **3a**: 250-54-4 / **3b**: 250-59-9 / **5**: 135456-16-5 / **6**: 135456-17-6 / **7**: 135456-18-7 / **8**: 135456-19-8 / **9**: 135456-20-1 / **10a**: 135456-21-2 / **10b**: 135557-44-7 / Dibenzoylacetylen: 1087-09-8 / Nitroethan: 79-24-3 / *N*-Phenylmaleinimid: 941-69-5

<sup>1)</sup> Literaturzusammenstellung: A. Schöning, T. Debaerdemacker, M. Zander, W. Fricdrichsen, *Chem. Ber.* **122** (1989) 1119.

<sup>2)</sup> Ausgewählte neuere Arbeiten: <sup>2a)</sup> S. K. Meegalla, R. Rodrigo, *Synthesis* **1989**, 942. — <sup>2b)</sup> N. R. Adigezalov, V. D. Kiselev, A. I. Konovalov, *J. Org. Chem. USSR* **25** (1989) 486. — <sup>2c)</sup> K. Blatter, A.-D. Schlüter, *Chem. Ber.* **122** (1989) 1351. — <sup>2d)</sup> H. F. G. Linde, G. Cramer, *Arch. Pharm. (Weinheim)* **322** (1989) 565. — <sup>2e)</sup> D. Passerieux, M. Casteignau, L. Lepage, Y. Lepage, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1989**, 441. — <sup>2f)</sup> D. Passerieux, L. Lepage, Y. Lepage, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1989**, 708. — <sup>2g)</sup> V. D. Kiselev, A. I. Konovalov, *Russ. Chem. Rev.* **58** (1989) 230. — <sup>2h)</sup> S. Tennant, D. Wege, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1989**, 2089. — <sup>2i)</sup> N. R. Adigezalov, V. D. Kiselev, A. I. Konovalov, *J. Org. Chem. USSR* **25** (1989) 1033. — <sup>2j)</sup> W. C. Shakespeare, R. P. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 8578. — <sup>2k)</sup> V. D. Kiselev, V. B. Malkov, G. V. Akhmetzyanova, A. I. Konovalov, *J. Org. Chem. USSR* **26** (1990) 200. — <sup>2l)</sup> M. J. Plater, C. W. Rees, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1317. — <sup>2m)</sup> M. Devys, M. Barbier, D. Parisot, *Heterocycles* **31** (1990) 1485. — <sup>2n)</sup> M. C. R. L. R. Lazana, M. L. T. M. B. Franco, B. J. Herold, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1990**, 1305. — <sup>2o)</sup> J. Kennndoff, K. Polborn, G. Szeimies, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 6117. — <sup>2p)</sup> D. A. Davis, G. W. Gribble, *Tetrahedron Lett.* **31** (1990) 1081. — <sup>2q)</sup> J. Anthony, Y. B. Kang,

- D. Wege, *Tetrahedron Lett.* **31** (1990) 1315. — <sup>2r)</sup> U. Burger, P.-J. Thorel, J.-P. Schaller, *Tetrahedron Lett.* **31** (1990) 3155. — <sup>2s)</sup> K. Saito, Y. Omura, E. Maekawa, P. G. Gassman, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **63** (1990) 395. — <sup>2t)</sup> P. J. Garratt, A. Tsotinis, *J. Org. Chem.* **55** (1990) 84. — <sup>2u)</sup> A. J. Fry, L. R. Sherman, A. R. Beaulieu, C. Sherwin, *J. Org. Chem.* **55** (1990) 389. — <sup>2v)</sup> S. E. Whitney, M. Winters, B. Rickborn, *J. Org. Chem.* **55** (1990) 929. — <sup>2w)</sup> G. Mehta, S. Padma, V. Pattabhi, A. Pramanik, J. Chandrasekhar, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 2942. — <sup>2x)</sup> J.-P. Melder, R. Pinkos, H. Fritz, H. Prinzbach, *Angew. Chem.* **102** (1990) 105; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990) 95. — <sup>2y)</sup> B. Halton, S. G. G. Russell, *Aust. J. Chem.* **43** (1990) 2099. — <sup>2z)</sup> P. Müller, N. Pautex, *Helv. Chim. Acta* **74** (1991) 55.
- <sup>3)</sup> A. P. A. Crew, G. Jenkins, R. C. Storr, M. Yelland, *Tetrahedron Lett.* **31** (1990) 1491. — Auch andere heterocyclische o-Xylylen-Analoga wurden beschrieben: P. M. S. Chauhan, A. P. A. Crew, G. Jenkins, R. C. Storr, S. M. Walker, M. Yelland, *Tetrahedron Lett.* **31** (1990) 1487.
- <sup>4)</sup> L. Aßmann, W. Friedrichsen, *Heterocycles* **29** (1989) 103.
- <sup>5)</sup> L. Aßmann, T. Debaerdemaeker, W. Friedrichsen, *Tetrahedron Lett.* **32** (1991) 1161.
- <sup>6)</sup> T. Mukaiyama, T. Hoshino, *J. Am. Chem. Soc.* **82** (1960) 5339.
- <sup>7)</sup> Die in Analogie zur Synthese des 4,5-Dibenzoyl-3-phenylisoxazols<sup>8)</sup> durchgeführte Umsetzung von Dibenzoylacetylen mit Acethydroxamoylchlorid/Triethylamin bewährte sich hier nicht.
- <sup>8)</sup> G. Bianchi, A. Gamba-Invernizzi, R. Gandolfi, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1974**, 1757.
- <sup>9)</sup> Die Reduktion des 4,5-Dibenzoyl-3-phenylisoxazols ist beschrieben<sup>9)</sup>, die Struktur des erhaltenen Carbinols jedoch nicht bestimmt worden; wie wir fanden, erhält man mit NaBH<sub>4</sub> in Methanol 94% des zu **6** analogen Produktes<sup>10)</sup>.
- <sup>10)</sup> L. Palm, *Dissertation*, Universität Kiel, 1989.
- <sup>11)</sup> <sup>11a)</sup> M. Regitz, *Chem. Ber.* **98** (1965) 1210. — <sup>11b)</sup> M. Wada, S. Higashizaki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 482. — <sup>11c)</sup> Übersicht: M. Regitz, G. Maas, *Diazo Compounds*, Academic Press, New York 1986.
- <sup>12)</sup> <sup>12a)</sup> M. Hamaguchi, T. Ibata, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 4475. — <sup>12b)</sup> M. Hamaguchi, T. Ibata, *Chem. Lett.* **1976**, 287.
- <sup>13)</sup> Literaturzusammenstellung: M. Schildberg, *Dissertation*, Universität Kiel, 1987.
- <sup>14)</sup> S. auch: <sup>14a)</sup> T. Ibata, J. Toyoda, M. Sawada, T. Tanaka, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1266. — <sup>14b)</sup> T. Ibata, M. T. H. Liu, J. Toyoda, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 4386. — <sup>14c)</sup> K. Ueda, T. Ibata, M. Takebayashi, *Bull. Chem. Soc., Jpn* **45** (1972) 2279. — <sup>14d)</sup> A. Padwa, S. P. Carter, H. Nimmegern, *J. Org. Chem.* **51** (1986) 1157. — <sup>14e)</sup> T. Ibata, H. Nakano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **63** (1990) 3096. — <sup>14f)</sup> A. Padwa, S. F. Hornbuckle, *Chem. Rev.* **91** (1991) 263.
- <sup>15)</sup> P. Legzdins, R. W. Mitchell, G. L. Rempel, J. W. Ruddick, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 3322.
- <sup>16)</sup> W. Friedrichsen, *Adv. Heterocycl. Chem.* **26** (1980) 135.
- <sup>17)</sup> M. Zander, *Fluorimetrie*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1981.
- <sup>18)</sup> M. Zander, G. Kirsch, *Z. Naturforsch., Teil A*, **44** (1989) 205.
- <sup>19)</sup> M. Zander, *Z. Naturforsch., Teil A*, **44** (1989) 1116.
- <sup>20)</sup> Für **1a** liegen bereits semiempirische und Ab-initio-Rechnungen vor<sup>16)</sup>.
- <sup>21)</sup> <sup>21a)</sup> W. J. Hehre, L. Radom, P. v. R. Schleyer, J. A. Pople, *Ab initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York 1986. — <sup>21b)</sup> D. Feller, E. R. Davidson in *Reviews in Computational Chemistry* (K. B. Lipkowitz, D. B. Boyd, Eds.), S. 1, VCH Publ., New York 1990. — <sup>21c)</sup> S. Wilson in *Adv. Chem. Phys.* (I. Prigogine, S. A. Rice, Eds.), vol. 47, *Ab initio Methods in Quantum Chemistry* (K. P. Lawley, Ed.), part 1, S. 439, Wiley, New York 1987. — <sup>21d)</sup> R. Ahlrichs, P. R. Taylor, *J. Chim. Phys.* **78** (1981) 315. — <sup>21e)</sup> S. Huzinaga, *Comp. Phys. Rep.* **2** (1985) 279.
- <sup>22a)</sup> J. J. P. Stewart, *J. Comp.-Aid. Mol. Design* **4** (1990) 1. — <sup>22b)</sup> J. J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.* **10** (1989) 209. — <sup>22c)</sup> J. J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.* **10** (1989) 221. — <sup>22d)</sup> J. J. P. Stewart in *Reviews in Computational Chemistry* (K. B. Lipkowitz, D. B. Boyd, Eds.), S. 45, VCH Publ., New York 1990. — <sup>22e)</sup> M. J. S. Dewar, E. F. Healy, A. J. Holder, Y.-C. Yuan, *J. Comput. Chem.* **11** (1990) 541. — <sup>22f)</sup> J. J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.* **11** (1990) 543. — <sup>22g)</sup> V. Buß, J. Messinger, N. Heuser, *QCPE Bulletin* **11** (1991) 5.
- <sup>23)</sup> R. Rodrigo, S. M. Knabe, *J. Org. Chem.* **51** (1986) 3973.
- <sup>24)</sup> W. Eberbach, H. Fritz, N. Laber, *Angew. Chem.* **100** (1988) 599; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 568. Wir danken Herrn Prof. W. Eberbach für die Vorabmitteilung der Röntgenstrukturdaten der dort beschriebenen Verbindung **7** (R = H).
- <sup>25)</sup> <sup>25a)</sup> M. Klessinger, J. Michl, *Lichtabsorption und Photochemie organischer Moleküle*, VCH Verlag, Weinheim 1989. — <sup>25b)</sup> P. J. Bruna, S. D. Peyerimhoff in *Adv. Chem. Phys.* (I. Prigogine, S. A. Rice, Eds.), Vol. 47, *Ab initio Methods in Quantum Chemistry* (K. P. Lawley, Ed.), part 1, S. 1, Wiley, New York 1987. — <sup>25c)</sup> M. Klessinger, *J. Mol. Struct. (Theochem.)* **202** (1989) 129. — <sup>25d)</sup> P. Ertl, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **55** (1990) 1399. — <sup>25e)</sup> K. Gustav, A. Geyer, *Z. Chem.* **30** (1990) 327, und frühere Arbeiten. — <sup>25f)</sup> A. Gonzalez-Lafont, J. M. Lluch, J. Bertran, J. Marquet, *Spectrochim. Acta, Part A*, **44** (1988) 1427. — <sup>25g)</sup> R. W. Bigelow, H.-J. Freund, *Chem. Phys.* **107** (1986) 159. — <sup>25h)</sup> F. Negri, G. Orlandi, F. Zerbetto, *J. Phys. Chem.* **93** (1989) 5124. — <sup>25i)</sup> M. J. S. Dewar, M. A. Fox, K. A. Campbell, C.-C. Chen, J. E. Friedheim, M. K. Holloway, S. C. Kim, P. B. Lieschkeski, A. M. Pakiari, T.-P. Tien, E. G. Zoebisch, *J. Comp. Chem.* **5** (1984) 480. — <sup>25j)</sup> F. Zerbetto, M. Z. Zgierski, *Chem. Phys. Lett.* **176** (1991) 7. — <sup>25k)</sup> D. L. Albert, P. K. Das, S. Ramasesha, *Chem. Phys. Lett.* **176** (1991) 217.
- <sup>26)</sup> Die mit AM1<sup>22a)</sup> für **1a**, **3b** und **4** (S<sub>n</sub>, T<sub>n</sub>) gefundenen Bildungsenthalpien weichen naturgemäß von den PM3-Werten ab; die Energiedifferenzen [Bsp. ΔH (S<sub>1</sub> – S<sub>0</sub>), ΔH (S<sub>1</sub> – T<sub>1</sub>)] sind jedoch nicht signifikant verschieden. Auch hier wurde für **3b** (S<sub>1</sub>) wiederum eine bemerkenswert lange N–O-Bindung (1.731 Å) gefunden; die Geometrien von **3b** (S<sub>2</sub>) und **3b** (T<sub>2</sub>) sind denen mit PM3 gefundenen Strukturen sehr ähnlich (Neigungswinkel der beiden Fünfringe gegeneinander ca. 20–25°).
- <sup>27)</sup> PM3-Rechnungen an Isoxazol: S<sub>0</sub>: r(N–O) = 1.426 Å (exp.<sup>28)</sup>: 1.399 Å; S<sub>1</sub>: 1.895 Å; T<sub>1</sub>: 1.401 Å.
- <sup>28)</sup> <sup>28a)</sup> O. L. Stiefvater, *J. Chem. Phys.* **63** (1975) 2560. — <sup>28b)</sup> S. A. Lang, Y.-i Lin in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry* (A. R. Katritzky, C. W. Rees, Eds.), vol. 6, S. 1, Pergamon Press, New York 1984.
- <sup>29)</sup> QCPE 455: *QCPE Bulletin* **10** (1990) 86.
- <sup>30)</sup> R. D. Amos, J. E. Rice, *CADPAC: The Cambridge Analytic Derivatives Package*, issue 4., Cambridge 1987.
- <sup>31)</sup> M. J. Frisch, J. S. Binkley, H. B. Schlegel, K. Raghavachari, C. F. Melius, R. L. Martin, J. J. P. Stewart, F. W. Bobrowicz, C. M. Rohlfing, L. R. Kahn, D. J. Defrees, R. Seeger, R. A. Whiteside, D. J. Fox, E. M. Fluder, J. A. Pople, *GAUSSIAN 86*, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA 15213.
- <sup>32)</sup> *GAUSSIAN 88*: M. J. Frisch, M. Head-Gordon, H. B. Schlegel, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, D. J. Defrees, D. J. Fox, R. A. Whiteside, R. Seeger, C. F. Melius, J. Baker, R. Martin, L. R. Kahn, J. J. P. Stewart, E. M. Fluder, S. Topiol, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA 15213.
- <sup>33)</sup> Zur Gauss-Analyse s. z. B.: <sup>33a)</sup> G. Beech, *FORTRAN IV in Chemistry*, Wiley, New York 1975. — <sup>33b)</sup> R. D. B. Fraser, E. Suzuki in *Spectral Analysis: Methods and Techniques* (J. A. Blackburn, Ed.), S. 171, Marcel Dekker, New York 1970.
- <sup>34)</sup> R. E. Lutz, W. R. Smithey, *J. Org. Chem.* **16** (1951) 51.