

1,3-Dipolare Cycloadditionen von Heterocyclen

XIII. Cycloadditionen des 9-Anthracencarbonitriloxids an sauerstoffhaltige Heterocyclen

L. FIŠERA, L. ŠTIBRÁNYI und V. OREMUS

*Lehrstuhl für Organische Chemie der Slowakischen Technischen Hochschule,
CS-812 37 Bratislava*

Eingegangen am 17. Oktober 1983

Es werden Produkte und die kinetischen Messungen 1,3-dipolarer Cycloadditionen von 9-Anthracencarbonitriloxid an 5,6-Dimethoxycarbonyl-7-oxabicyclo[2,2,1]-2-hepten, 1,4-oxa-1,4-Dihydronaphthalin, 2,3- und 2,5-Dihydrofuran, 2,3-Dihydropyran, 3-Methoxycarbonyl-2,3-dihydrofuran und an 2-substituierte 1,3-Dioxep-5-ene beschrieben, wo R = H, Phenyl, Methyl oder 1,1-Pentamethylen. Wenn R eine Phenyl- oder Methylgruppe bedeutet, entsteht ein Paar diastereoisomerer *endo*- und *exo*-Addukte.

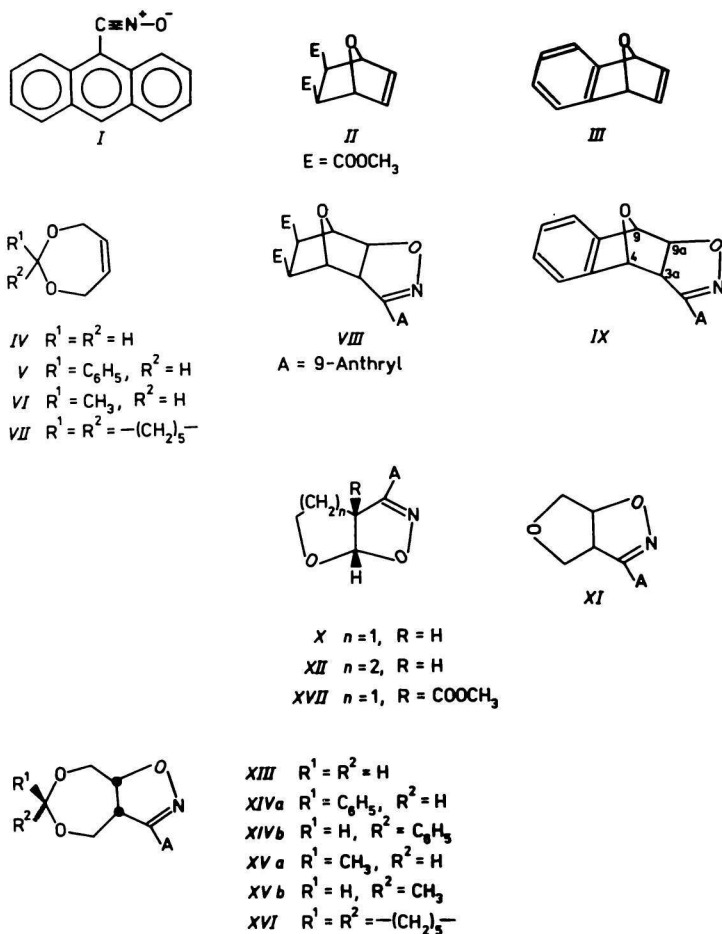
Products and kinetic measurements of 1,3-dipolar cycloaddition of 9-anthracenecarbonitrile oxide with 5,6-dimethoxycarbonyl-7-oxabicyclo[2,2,1]hept-2-ene, 1,4-oxa-1,4-dihydronaphthalene, 2,3- and 2,5-dihydrofuran, 2,3-dihydropyran, 3-methoxycarbonyl-2,3-dihydrofuran, and with 2-substituted 1,3-dioxep-5-ene, where R is H, phenyl, methyl or 1,1-pentamethylene, are described. A diastereoisomeric pair of *endo* and *exo* adducts is formed, if R is a phenyl or methyl group.

Описаны продукты и кинетические измерения реакции 1,3-дипольного циклоприсоединения окиси 9-антраценкарбонитрила с 5,6-диметоксикарбонил-7-оксабицикло[2,2,1]гепт-2-еном, 1,4-окса-1,4-дигидронафталином, 2,3- и 2,5-дигидрофураном, 2,3-дигидропираном, 3-метоксикарбонил-2,3-дигидрофураном и с 2-замещенным 1,3-диоксеп-5-еном, где R = H, фенил, метил или 1,1-пентаметилеи. В случае если R — метильная или фенильная группа, образуется диастереоизомерная пара *эндо*- и *экзо*-аддуктов.

Im Zusammenhang mit unserem Interesse um die Photochemie kondensierter Heterocyclen haben wir eine außergewöhnlich eindeutige Photoumlagerung von mit manchen sauerstoffhaltigen Heterocyclen kondensierten Isoxazolinen be-

obachtet [1—3]. Modellverbindungen mit dem längstwelligsten Maximum bei ~ 260 nm haben wir durch Cycloaddition von Benzonitriloxid an die obengenannten Dipolarophile hergestellt. Im Bestreben, den Einfluß des Substituenten auf den Verlauf der Photoumlagerung zu untersuchen, wollten wir Isoxazoline mit höheren Werten des längstwelligsten Maximums herstellen; als Modellsbstanzten haben wir solche Isoxazoline ausgewählt, die einen 9-Anthryl-Rest enthalten. Deren Darstellung wird in dieser Arbeit beschrieben.

Obzwar die 1,3-dipolaren Cycloadditionen der Nitriloxide sehr gründlich untersucht wurden [4], gibt es nur einige Arbeiten, die sich mit Cycloadditionen des stabilen 9-Anthracencarbonitriloxids [5—7] befassen. Als Dipolarophile wurden Phenylacetylen [5], Derivate von α , β -ungesättigten Carbonylverbindungen [6]



Schema 1

und das 3,4-Diazatricyclo[4,2,1,0^{2,5}]-nona-3,7-dien [7] verwendet. Die Synthese der Isoxazoline haben wir mittels 1,3-dipolarer Cycloadditionen von 9-Anthracen-carbonitriloxid (*I*, Schema 1) an sauerstoffhaltigen Heterocyclen mit einer Mehrfachbindung bei 80 °C in Benzol vorgenommen. Die entsprechenden Cycloaddukte entstanden in sehr guten Ausbeuten (61—91 %). Dem als einziges Produkt bei der Reaktion von *I* an 5,6-Dimethoxycarbonyl-7-oxabicyclo[2,2,1]-2-hepten (*II*) entstehendem Cycloaddukt haben wir aufgrund der Kopplungskonstanten J_{1-2} und J_{5-6} , die gleich Null sind, die *exo*-Struktur (bezüglich der Sauerstoffbrücke) zugeordnet. Beide Brückenprotonen 2-H und 5-H sind im ¹H NMR Spektrum äquivalent (Singulett bei $\delta_r = 5,11$ ppm). Im Falle einer *endo*-Addition sollten die angeführten Kopplungskonstanten Werte von etwa 5 Hz aufweisen. Die Isoxazolin-Protonen 1-H und 6-H erweisen sich im Spektrum als Dubletts bei $\delta_r = 5,30$ ppm, bzw. 4,37 ppm mit der Kopplungskonstante $J_{1-6} = 9,6$ Hz. Das bestätigt, wie übrigens bei allen weiter angeführten Beispielen, die *cis*-Stereospezifizität der konzertierten 1,3-dipolaren Cycloaddition. Der Wert des Resonanzsignals δ_r des C=N Atoms 153,92 ppm im ¹³C NMR Spektrum ist ein typischer Wert für Isoxazolin-Derivate [2]. Die vier Dubletts für C₂, C₅, C₁ und C₆ bei $\delta_r/\text{ppm} = 85,11$, 84,27, 79,00 und 62,63 bestätigen die vorgeschlagene Struktur *VIII*. Durch Cycloaddition von *I* an 1,4-epoxy-1,4-Dihydronaphthalin (*III*) entsteht ebenso wie im vorhergehenden Falle ausschließlich das *exo*-Addukt *IX*, denn auch hier haben die Kopplungskonstanten J_{3a-4} und J_{9-9a} Nullwerte. Abweichend von *VIII* absorbieren die Brücken-Protonen 4-H und 9-H bei verschiedenen Feldern, und zwar bei $\delta_r = 5,26$ ppm bzw. 5,93 ppm. Den höheren Wert ordnen wir dem 9-H Proton infolge des Einflusses des Isoxazolin-Sauerstoffatoms zu. Die angeführten Differenzen zwischen *VIII* und *IX* können sowohl durch ungleiche „bent“-Anordnung beider Derivate, als auch durch den Einfluß des ankondensierten Benzolkerns in *IX* erklärt werden. Der Wert des Resonanzsignals δ_r/ppm des C(=N) Atoms im ¹³C NMR Spektrum ist vollkommen analog, 153,53 für *IX* und 153,92 für *VIII*. Die Signale für Brücken-Kohlenstoffatome 86,99 ppm für C₉, bzw. 85,17 ppm für C₄ sind ein wenig zu höheren δ_r -Werten im Vergleich mit *VIII* verschoben, wir sind jedoch der Meinung, daß die Differenz durch die Anisotropie des Benzolkerns in *IX* verursacht ist. Die ¹H und ¹³C NMR Spektren sind vollkommen analog wie im Falle des Phenylanalogs *IX* [8]. Die Isoxazolin-Protonen treten erwartungsgemäß als Dubletts in ¹H NMR Spektrum bei $\delta_r = 5,35$ ppm bzw. 4,27 ppm auf, die entsprechenden Kohlenstoffatome im ¹³C NMR Spektrum bei $\delta_r = 79,78$ ppm und 63,60 ppm.

Mit den fünfgliedrigen Heterocyclen haben wir Cycloadditionen an 2,3-, 3-Methoxycarbonyl-2,3- und 2,5-Dihydrofuran vorgenommen. Bei letzterem ist keine Regioisomerie möglich. Das hergestellte Cycloaddukt *XI* dient gleichzeitig als Modellverbindung für die Lösung der Regioisomerie bei den Derivaten *X*, *XII* und *XVII*. Im ¹H NMR Spektrum *XI* befindet sich das Dublett-Dublett für das

Isoxazolin-Proton 1-H in Nachbarschaft des Isoxazolinsauerstoffes bei $\delta_r = 5,66$ ppm mit den Kopplungskonstanten $J_{1-5} = 9,0$ Hz und $J_{1-8} = 3,0$ Hz und das entsprechende Dublett C_1 bei $\delta_r = 85,11$ ppm in ^{13}C NMR Spektrum. Im Falle des 2,3-Dihydrofurans können zwei Regioisomere Kopf-Kopf und Kopf-Schwanz entstehen. Aufgrund der Verschiebung der entsprechenden Signale sowohl im ^1H NMR, als auch im ^{13}C NMR Spektrum zum höheren Feld dem Derivat *XI* gegenüber, ordnen wir den bei der Reaktion von *I* mit 2,3-Dihydrofuran entstehenden Cycloaddukt die Struktur Kopf-Kopf *X* zu. Das Dublett für 1-H befindet sich bei $\delta_r = 6,58$ ppm (für *XI* bei $\delta_r = 5,66$ ppm) und das Dublett C_1 bei $\delta_r = 108,89$ ppm (für *XI* bei $\delta_r = 85,11$ ppm). Die angeführte Verschiebung ist durch Abschirmung seitens zweier Sauerstoffatome in der Struktur *X* verursacht. Beide Derivate weisen verschiedene Werte δ_r für die $\text{C}(=\text{N})$ Atome auf, und zwar 155,22 ppm für *XI* und 156,97 ppm für *X*, was durch die ungleiche Lage des Sauerstoffatoms bedingt ist. Auch im Falle des 3-Methoxycarbonyl-2,3-dihydrofurans entsteht das Kopf-Kopf-Regioisomer. Seine Struktur wurde auf analoge Weise zugeordnet. Bei der Cycloaddition von *I* an 2,3-Dihydropyran entsteht gleicherweise ausschließlich das Kopf-Kopf-Regioisomer *XII*, was durch die Anwesenheit sowohl des Dubletts mit dem höheren δ_r -Wert 6,00 ppm und der Kopplungskonstante $J_{1-6} = 6,5$ Hz für das Isoxazolin 1-H Proton, als auch des Dubletts bei $\delta_r = 99,80$ ppm für das C_1 -Kohlenstoffatom bewiesen erscheint. Die unterschiedliche Spannung des Sechseringes in *XII* im Verhältnis zum fünfgliedrigen Ring in *X* hat sich außer durch die Abweichung für das C_1 -Atom ($\delta_r = 99,80$ ppm für *XII* und 108,89 ppm für *X*) auch an den Werten δ_r für das $\text{C}(=\text{N})$ Atom (160,74 ppm für *XII* und 156,97 ppm für *X*) bemerkbar gemacht. In Anbetracht der bekannten Reaktionsträgheit der sechsgliedrigen Cycloalkene ist die isolierte Ausbeute *XII* 76 % überraschend hoch, für das Benzonitriloxid betrug die Ausbeute 21 % [9].

Durch 1,3-dipolare Cycloaddition von *I* an das 1,3-Dioxep-5-en (*IV*) wurde das Cycloaddukt *XIII* in 80 % Ausbeute hergestellt. Die Struktur ist durch die Anwesenheit der Dubletts bei $\delta_r = 5,03$ ppm (1-H) und 4,42 ppm (7-H) mit der Kopplungskonstante $J_{1-7} = 7,0$ Hz im ^1H NMR Spektrum sowie durch die Anwesenheit des Singuletts im ^{13}C NMR Spektrum bei $\delta_r = 156,58$ ppm ($\text{C}=\text{N}$) und der Dubletts bei $\delta_r = 82,51$ ppm (C_1) und 56,65 ppm (C_7) für die entsprechenden Atome des Isoxazolins bewiesen. Die Struktur ist den entsprechenden Phenylderivaten [3] analog.

Durch die 1,3-dipolare Cycloaddition von *I* an *VI* entsteht ein Gemisch von syn- und anti-Addukten (nach der Orientierung des 1,3-Dipols im Verhältnis zur Methylgruppe). Es gelang, die *XVa* (anti-) bzw. *XVb* (syn-) Isomeren chromatographisch zu trennen. Die Zuordnung der richtigen Struktur gelang aufgrund der verschiedenen Werte der chemischen Verschiebungen, die durch die „bent“-Struktur der entstehenden Addukte verursacht sind, der Triplets C_2 und C_6 in den

^{13}C NMR Spektren. Das Derivat *XVa* hat infolge des Abschirmungseffekts der Methylgruppe die angeführten Signale zu den höheren δ_r -Werten 69,91 ppm (C_2) und 65,75 ppm (C_6) für *XVa* bzw. 66,57 ppm (C_2) und 64,59 ppm (C_6) für *XVb* verschobene Signale. Analog verläuft die 1,3-dipolare Cycloaddition von *I* an *V* unter Bildung von *XIVa* und *XIVb*.

Die kinetischen Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit der 1,3-dipolaren Cycloadditionen wurden mit Hilfe von hochwirksamer Flüssigkeitschromatographie an den Verbindungen *II*–*VI*, 2,3- und 2,5-Dihydrofuran (Tabelle 1)

Tabelle 1

Geschwindigkeitskonstanten der Cycloadditionsreaktionen bei 30 °C

Dipolarophil	$k_2(\text{Abnahme})/(\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1})$	Addukt
<i>II</i>	$7,5 \times 10^{-2}$	<i>VIII</i>
<i>III</i>	$2,0 \times 10^{-1}$	<i>IX</i>
2,3-Dihydrofuran	$5,2 \times 10^{-4}$	<i>X</i>
2,5-Dihydrofuran	$1,9 \times 10^{-4}$	<i>XI</i>
<i>IV</i> ^a	$1,5 \times 10^{-4}$	<i>XIII</i>
<i>V</i> ^b	$4,1 \times 10^{-4}$	<i>XIVa, XIVb</i>
<i>VI</i> ^c		<i>XVa, XVb</i>

a) $5,8 \times 10^{-4}$ bei 50 °C, $3,9 \times 10^{-3}$ bei 80 °C; b) $1,8 \times 10^{-3}$ bei 50 °C, $5,5 \times 10^{-3}$ bei 80 °C; c) $2,9 \times 10^{-3}$ bei 80 °C.

vorgenommen. Erwartungsgemäß ist das 2,3-Dihydrofuran mäßig reaktionsaktiver als das 2,5-Dihydrofuran. Eine ähnliche Abhängigkeit haben wir auch bei den Cycloadditionen des *C*-Benzoyl-*N*-phenylnitron mit den angeführten Dipolarophilen [12] beobachtet. Die Reaktivität des siebengliedrigen Heterocyclus *IV* ist etwa dieselbe wie im Falle des 2,5-Dihydrofurans, was mit der β -Anordnung des Sauerstoffs in bezug auf die Doppelbindung in beiden vergleichbaren Derivaten in Einklang steht. Die erhöhte Reaktivität des Phenylderivats *V* im Vergleich mit *IV* (2,7mal) kann man mit Hilfe einer „through space“-Interaktion zwischen der Phenylgruppe und der Doppelbindung erklären. Die hohe Spannung der Oxanorbornenderivate bewirkt deren hohe Reaktivität bei den 1,3-dipolaren Cycloadditionen, was auch für die Cycloadditionen des 9-Anthracencarbonitriloxids mit den Derivaten *II* und *III* gilt. Das Derivat *II*, das mit 2,5-Dihydrofuran isoelektronisch ist, ist infolge der Spannung etwa 400mal reaktiver. Das Benzoanalog *III* ist 2,7mal reaktiver als *III*, was durch eine „through space“-Interaktion zwischen dem Benzolkern und der Doppelbindung in *III* verursacht ist.

Experimenteller Teil

Die ^1H NMR Spektren der synthetisierten Derivate wurden mit dem Gerät Tesla BS 487 C, $\nu = 80$ MHz und die ^{13}C NMR mit einem Jeol Gerät in deuteriertem Dimethylsulfoxid unter Anwendung von Tetramethylsilan (TMS) als innerem Standard aufgenommen. Die UV-Spektren wurden mit Hilfe eines Hitachi-Geräts in methanolischer Lösung registriert, die ε -Werte sind in $\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$ angeführt. Die Schmelztemperaturen sind unkorrigiert. Der Reaktionsverlauf und die Reinheit der Verbindungen wurde mittels Dünnschichtchromatographie (DC) auf Silufolplatten und UV-Detektion bei $\lambda = 254$ nm kontrolliert.

Das 9-Antracencarbonitriloxid (*I*) wurde gemäß [5] hergestellt, *I* wurde jedoch mittels Extraktion in Benzol isoliert, nach dem Konzentrieren *in vacuo* durch Kristallisierung aus Hexan gereinigt. Das 5,6-Dimethoxycarbonyl-7-oxabicyclo[2,2,1]-2-hepten (*II*) wurde gemäß [2] hergestellt, das 1,4-epoxy-1,4-Dihydronaphthalin (*III*) nach [10], die 2-R-1,3-Dioxep-5-ene (*IV–VII*) durch Reaktion von *cis*-2-Buten-1,4-diol mit der entsprechenden Carbonylverbindung laut [11]. Die Cycloadditionen *I* (0,05 g; 2,28 mmol) mit den entsprechenden Dipolarophilen (2,28 mmol) wurden in einem Glasautoklaven vorgenommen, als Reaktionsmedium wurde Benzol (15 cm^3) verwendet, 80°C , Reaktionsdauer — soweit nicht anders angeführt ist — 6 h.

Die Lösungen des 9-Anthracencarbonitriloxids (0.137 mmol) und des Dipolarophils (13,7 mmol) wurden durch Auflösen in Benzol (60 cm^3) hergestellt und die kinetischen Messungen wurden bei 80°C , 50°C und 30°C gemessen. In geeigneten Intervallen wurden Proben entnommen. Die Daten über die Reaktionskinetik wurden aufgrund ihrer Analyse mit Hilfe von HLFC (Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie) mit UV-Detektion bei $\lambda = 254$ nm erhalten. Die pseudomonomolekularen Reaktionskonstanten wurden mittels der Methode der kleinsten Quadrate und aus diesen die Größe k_2 aus der Beziehung

$$k_2 = \frac{k_{1,p}}{[\text{Dipolarophil}] \text{ bei } \tau_{1/2}}$$

mit etwa 6 % Genauigkeit berechnet. Es wurde eine mit Six-C-18 gefüllte Kolonne verwendet, als Elutionsmittel ein Methanol—Wasser-Gemisch (Volumenverhältnis = 4 : 1), Probenvolumen 10 mm^3 bei 1 : 30 Verdünnung, Druck, 10 MPa.

3,4-Dimethoxycarbonyl-7-(9-anthryl)-9,10-dioxa-8-azatricyclo[4,3,0,0^{2,5}] -7-decen (*VIII*) dargestellt aus *I* und *II*, Reaktionsdauer 1 h, Ausbeute 86 %, Schmp. $306\text{--}309^\circ\text{C}$. Für $\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{NO}_6$ ($M_r = 431.43$) w_i (berechnet): 69,59 % C, 4,91 % H, 3,25 % N; w_i (gefunden): 69,61 % C, 5,02 % H, 3,37 % N. UV Spektrum: $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\log \{\varepsilon\}$): 254 (3,77), 333 (2,04), 347 (2,34), 365 (2,52), 383 (2,43). ^1H NMR: δ_r/ppm : 8,77 (s, 1H, 10-H Anthryl) 7,35—8,25 (m, 8H, aromatische Protonen), 5,30 (d, $J_{1-6} = 9,6$ Hz, 1H, 1-H), 5,11 (s, 2H, 2-H und 5-H), 4,37 (d, 1H, 6-H), 3,58 (s, 1H, 3-H), 3,42 (s, 6H, $2 \times \text{COOCH}_3$), 3,25 (s, 1H, 4-H). ^{13}C NMR: δ_r/ppm : 170,61 und 170,49 (s, C = O), 153,92 (s, C = N), 130,79, 129,88, 128,71, 127,02, 125,72, 124,88, 122,54 (C-Atome des Anthracens), 85,11 (d, C₂), 84,27 (d, C₅), 79,00 (d, C₁), 62,63 (d, C₆), 51,84 und 51,88 (s, COOCH_3), 48,86 und 46,00 (d, C₃ und C₄).

Mittels Reaktion von *I* mit *III* wurde das Addukt *IX* hergestellt, Reaktionsdauer 1 h, Ausbeute 72 %, Schmp. 152°C (Zers.) (aus Benzol—Petrolether). Für $\text{C}_{25}\text{H}_{17}\text{NO}_2$

($M_r = 363,39$) w_i (berechnet): 82,62 % C, 4,72 % H, 3,85 % N; w_i (gefunden): 82,51 % C, 4,93 % H, 3,86 % N. UV Spektrum: λ_{\max}/nm ($\log \{\epsilon\}$): 254 (4,16), 333 (2,48), 347 (2,77), 365 (2,93), 382 (2,89). $^1\text{H NMR}$: δ_i/ppm : 8,81 (s, 1H, 10-H Anthracen), 8,15—8,27 und 6,95—7,67 (m, 8H, Protonen des Anthracens), 5,93 (s, 1H, 9-H), 5,35 (d, $J_{3a-9a} = 8,2$ Hz, 1H, 9a-H), 5,26 (s, 1H, 4-H), 4,27 (d, 1H, 3a-H). $^{13}\text{C NMR}$: δ_i/ppm : 153,53 (s, C=N), 144,76 und 141,90 (s, Kohlenstoffatome des Benzols), 130,85, 130,07, 128,64, 128,25, 127,34, 126,89, 125,72, 125,07, 122,99, 121,11, 120,39 (C-Atome des Anthracens und C₅—C₈), 86,99 (d, C₉), 85,17 (d, C₄), 79,78 (d, C_{9a}), 63,60 (d, C_{3a}).

4-(9-Anthryl)-2,8-dioxa-3-azabicyclo[3,3,0]-4-octen (X) hergestellt aus I und 2,3-Dihydrofuran, Ausbeute 61 %, Schmp. 168—170 °C (Ether). Für C₁₅H₁₅NO₂ ($M_r = 289,32$) w_i (berechnet): 78,87 % C, 5,23 % H, 4,84 % N; w_i (gefunden): 79,01 % C, 5,30 % H, 4,96 % N. UV Spektrum: λ_{\max}/nm ($\log \{\epsilon\}$): 254 (4,13), 333 (2,52), 348 (2,77), 364 (2,91), 383 (2,87). $^1\text{H NMR}$: δ_i/ppm : 8,82 (s, 1H, 10-H Anthracen), 7,57—8,27 (m, 8H, Protonen des Anthracens), 6,58 (d, $J_{1-5} = 6,0$ Hz, 1-H), 4,62 (m, 1H, 7-H_A), 3,78—4,22 (m, 2H, 5-H und 7-H_B), 1,50—2,27 (m, 2H, 6-H). $^{13}\text{C NMR}$: δ_i/ppm : 156,97 (s, C=N), 130,72, 129,75, 128,84, 127,21, 125,66, 124,49, 122,28 (C-Atome des Anthracens), 108,89 (d, C₁), 66,46 (d, C₅), 56,59 (t, C₇), 28,71 (t, C₆).

4-(9-Anthryl)-5-methoxycarbonyl-2,8-dioxa-3-azabicyclo[3,3,0]-4-octen (XVII) hergestellt aus I und 3-Methoxycarbonyl-2,3-dihydrofuran, Ausbeute 31 %, Schmp. 181—184 °C (aus Dichlormethan—Ether). Für C₂₁H₁₇NO₄ ($M_r = 347,37$) w_i (berechnet): 72,61 % C, 4,93 % H, 4,03 % N; w_i (gefunden): 72,59 % C, 4,81 % H, 4,14 % N. $^1\text{H NMR}$: $\delta_i(\text{CDCl}_3)/\text{ppm}$: 8,56 (s, 1H, 10-H Anthracen), 7,25—8,10 (m, 8H, Protonen des Anthracens), 6,87 (m, 1H, 1-H), 4,26—4,39 (m, 2H, 7-H₂), 3,26 (s, 3H, COOCH₃), 2,14—2,40 (m, 2H, 6-H₂). $^{13}\text{C NMR}$: $\delta_i(\text{CDCl}_3)/\text{ppm}$: 168,08 (s, C=O), 153,47 (s, C=N), 131,31, 131,12, 129,75, 128,90, 126,76, 125,46, 124,36, 121,04 (C-Atome des Anthracens), 112,27 (d, C₁), 68,93 (t, C₆), 67,96 (s, C₄), 52,82 (q, CH₃), 33,98 (t, C₆).

7-(9-Anthryl)-2,9-dioxa-8-azabicyclo[4,3,0]-7-nonen (XII) hergestellt aus I und 2,3-Dihydropyran, Ausbeute 76 %, Schmp. 175—178 °C (aus Aceton). Für C₂₀H₁₇NO₂ ($M_r = 303,34$) w_i (berechnet): 79,18 % C, 5,65 % H, 4,62 % N; w_i (gefunden): 5,61 % H, 4,69 % N. UV Spektrum: λ_{\max}/nm ($\log \{\epsilon\}$): 255 (4,16), 333 (2,52), 348 (2,76), 364 (2,90), 384 (2,86). $^1\text{H NMR}$: δ_i/ppm : 8,81 (s, 1H, 10-H Anthracen), 8,07—8,26 und 7,56—7,75 (m, 8H, Protonen des Anthracens), 6,00 (d, $J_{1-6} = 6,5$ Hz, 1H, 1-H), 2,92—4,32 (m, 3H, 6-H und 3-H₂), 0,98—1,86 (m, 4H, 4-H₂ und 5-H₂). $^{13}\text{C NMR}$: δ_i/ppm : 160,74 (s, C=N), 130,66, 129,68, 129,16, 128,77, 127,02, 125,66, 124,75, 121,82 (C-Atome des Anthracens), 99,80 (d, C₁), 61,46 (d, C₆), 49,57 (t, C₅), 21,44 (t, C₄), 18,90 (t, C₅).

4-(9-Anthryl)-2,7-dioxa-3-azabicyclo[3,3,0]-3-octen (XI) hergestellt aus I und 2,5-Dihydrofuran, Ausbeute 76 %, Schmp. 190—192 °C (aus Ether). Für C₁₅H₁₅NO₂ ($M_r = 289,32$) w_i (berechnet): 78,87 % C, 5,23 % H, 4,84 % N; w_i (gefunden): 78,59 % C, 5,31 % H, 5,00 % N. UV Spektrum: λ_{\max}/nm ($\log \{\epsilon\}$): 254 (4,21), 333 (2,56), 347 (2,85), 363 (2,99), 383 (2,96). $^1\text{H NMR}$: δ_i/ppm : 8,77 (s, 1H, 10-H Anthracen), 7,55—8,25 (m, 8H, Protonen des Anthracens), 5,66 (d, d, $J_{1-5} = 9,0$ Hz, $J_{1-8} = 3,0$ Hz, 1H, 1-H), 4,65 (d, $J = 5,0$ Hz, 1H, 8-H), 4,43 (d, 1H, 5-H), 3,35—3,83 (m, 3H, 6-H, 4-H_A und 4-H_B). $^{13}\text{C NMR}$: δ_i/ppm : 155,22 (s, C=N), 130,72, 130,01, 128,64, 126,95, 125,66, 124,68, 122,67 (C-Atome des Anthracens), 85,11 (d, C₁), 76,21 (t, C₆), 69,78 (t, C₆), 58,93 (d, C₅).

8-(9-Anthryl)-3,5,10-trioxa-9-azabicyclo[5,3,0]-8-decen (XIII) hergestellt aus I und

IV, Ausbeute 80 %, Schmp. 185—186 °C (aus Ether). Für $C_{20}H_{17}NO_3$ ($M_r = 319,34$) w_i (berechnet): 75,22 % C, 5,37 % H, 4,39 % N; w_i (gefunden): 75,24 % C, 5,51 % H, 4,32 % N. UV Spektrum: λ_{max}/nm ($\log \{\epsilon\}$): 254 (4,09), 334 (2,46), 348 (2,73), 365 (2,89), 384 (2,85). 1H NMR: δ_r/ppm : 8,76 (s, 1H, 10-H Anthracen), 8,08—8,22 und 7,50—7,62 (m, 8H, Protonen des Anthracens), 5,23 (d, d, $J = 12,0$ Hz und 2,5 Hz, 1H, 4- H_A), 5,03 (d, $J_{1-7} = 7,0$ Hz, 1H, 1-H), 4,43 (d, d, $J = 12,0$ Hz und 3,0 Hz, 1H, 4- H_B), 4,42 (d, 1H, 7-H), 3,57—4,08 (m, 4H, 2-H und 6-H). ^{13}C NMR: δ_r/ppm : 156,58 (s, C=N), 130,79, 130,07, 128,84, 128,51, 126,37, 125,59, 122,80 (C-Atome des Anthracens), 98,69 (t, C_4), 82,51 (d, C_1), 70,95 (t, C_2), 67,76 (t, C_6), 56,65 (d, C_7).

Cycloaddition von I an V

Nach dem Eindampfen des Reaktionsgemisches *in vacuo*, Chromatographie über eine mit Silikagel gefüllte Kolonne, Elutionsgemisch Cyclohexan—Chloroform (Volumenverhältnis = 1:1) wurde 8-(9-Anthryl)-4-phenyl-3,5,10-trioxa-9-azabicyclo[5,3,0]-8-decen (XIVa), Ausbeute 38 %, Schmp. 211—213 °C (aus Ether—Chloroform) gewonnen. Für $C_{26}H_{21}NO_3$ ($M_r = 395,44$) w_i (berechnet): 78,96 % C, 5,35 % H, 3,54 % N; w_i (gefunden): 79,01 % C, 5,42 % H, 3,38 % N. UV Spektrum: λ_{max}/nm ($\log \{\epsilon\}$): 254 (4,02), 334 (2,38), 349 (2,63), 366 (2,79), 385 (2,75). 1H NMR: δ_r/ppm : 8,75 (s, 1H, 10-H Anthracen), 7,35—8,25 (m, 8H, Anthracen), 7,38 (s, 5H, Phenyl), 5,48 (s, 1H, 4-H), 3,43—5,42 (m, 6H, 1-H, 7-H, 2- H_2 , 6- H_2). ^{13}C NMR: δ_r/ppm : 156,38 (s, C=N), 138,91, 130,72, 128,77, 128,32, 127,80, 126,11, 125,52, 122,73 (aromatische C-Atome), 82,32 (d, C_1), 69,97 (t, C_2), 66,51 (t, C_6), 56,52 (d, C_7).

Cycloaddition von I an VI

Durch Aufarbeitung wie vorherigen Fall wurde 8-(9-Anthryl)-4-methyl-3,5,10-trioxa-9-azabicyclo[5,3,0]-8-decen (XVa) gewonnen, Ausbeute 56 %, Schmp. 220—223 °C (aus Ether—Dichlormethan). Für $C_{21}H_{19}NO_3$ ($M_r = 333,37$) w_i (berechnet): 79,65 % C, 5,74 % H, 4,20 % N; w_i (gefunden): 75,77 % C, 5,83 % H, 4,33 % N. UV Spektrum: λ_{max}/nm ($\log \{\epsilon\}$): 254 (4,14), 334 (2,51), 349 (2,77), 365 (2,92), 385 (2,89). 1H NMR: δ_r/ppm : 8,73 (s, 1H, 10-H Anthracen), 7,48—7,65 und 8,07—8,27 (m, 8H, Protonen des Anthracens), 5,15 (m, $J_{1-7} = 12,0$ Hz, 1H, 1-H), 3,65—4,68 (m, 5H, 4-H, 2- H_2 und 6- H_2), 3,38 (m, 1H, 7-H), 1,23 (d, $J = 5,0$ Hz, 3H, CH_3). 1H NMR: $\delta_r(CDCl_3)/ppm$: 8,51 (s, 1H, 10-H Anthracen), 7,40—8,27 (m, 8H, Protonen des Anthracens), 5,07 (m, $J_{1-7} = 12,0$ Hz, 1H, 1-H), 4,50 (q, $J = 6,0$ Hz, 1H, 4-H), 3,55—4,61 (m, 5H, 2- H_2 , 6- H_2 , 7-H), 1,36 (d, 3H, CH_3). ^{13}C NMR: $\delta_r(CDCl_3)/ppm$: 156,84 (s, C=N), 131,31, 130,66, 129,23, 128,50, 126,24, 126,46, 122,34 (aromatische C-Atome), 105,90 (d, C_4), 82,32 (d, C_1), 69,91 (t, C_2), 65,75 (t, C_6), 56,85 (d, C_7), 21,31 (q, CH_3). ^{13}C NMR: $\delta_r(d-DMS)/ppm$: 156,38 (s, C=N), 130,85, 128,77, 128,38, 125,59, 122,99, 177,99 (C-Atome des Anthracens), 104,99 (d, C_4), 82,38 (d, C_1), 70,56 (t, C_2), 65,75 (t, C_6), 56,26 (d, C_7), 21,31 (q, CH_3). Aus dem Filtrat wurden mittels Säulenchromatographie Silikagel und Chloroform als Elutionsmittel noch

weitere 27 % des diastereomeren 8-(9-Anthryl)-4-methyl-3,5,10-trioxa-9-azabicyclo[5,3,0]-8-decen (XVb), Schmp. 177—181 °C gewonnen.

Für $C_{21}H_{19}NO_3$ ($M_r = 333,37$) w_i (berechnet): 75,65 % C, 5,74 % H, 4,20 % N; w_i (gefunden): 75,52 % C, 5,81 % H, 4,25 % N. 1H NMR: δ ($CDCl_3$)/ppm: 8,52 (s, 1H, 10-H Anthracen), 7,46—8,00 (m, 8H, Protonen des Anthracens), 5,26 (m, 1H, 1-H), 4,85 (q, 1H, 4-H), 3,33—4,58 (m, 5H, 2-H₂, 6-H₂, 7-H), 1,24 (d, 3H, CH₃). ^{13}C NMR: δ ($CDCl_3$)/ppm: 156,44 (s, C=N), 131,16, 130,17, 129,87, 128,82, 126,83, 125,49, 124,67, 121,68 (C-Atome des Anthracens), 105,25 (d, C₄), 82,02 (d, C₁), 66,57 (t, C₂), 64,59 (t, C₆), 57,62 (d, C₇), 20,53 (q, CH₃).

8-(9-Anthryl)-4,4-pentamethylen-3,5,10-trioxa-9-azabicyclo[5,3,0]-decen (XVI) dargestellt aus V und VII, Ausbeute 84 %, Schmp. 156—158 °C (aus Ether). Für $C_{25}H_{25}NO_3$ ($M_r = 387,4$) w_i (berechnet): 77,50 % C, 6,50 % H, 3,61 % N; w_i (gefunden): 77,72 % C, 6,33 % H, 3,74 % N. UV Spektrum: λ_{max}/nm (log { ϵ }): 254 (4,16), 334 (2,56), 348 (2,81), 365 (2,95), 384 (2,92). 1H NMR: δ ($CDCl_3$)/ppm: 8,55 (s, 1H, 10-H Anthracen), 7,25—8,20 (m, 8H, Protonen des Anthracens), 4,93—5,18 (m, 1H, 1-H), 3,56—4,45 (m, 3H, 2-H, 6-H, 7-H), 3,55—3,70 (m, 2H, 6-H und 2-H), 1,37—1,65 (m, 10-H Pentamethylen-Protonen).

Die Autoren danken Herrn Dr. P. Božek für die mittels HLFC-Messungen geleistete Hilfe, Frau Dr. M. Pronayová für die ^{13}C NMR Spektralmessungen und Frau Dr. M. Fišerová für die Aufnahmen der UV-Spektren.

Literatur

1. Fišera, L., Laudár, S. und Timpe, H.-J., *Z. Chem.* 23, 148 (1983).
2. Fišera, L., Laudár, S., Timpe, H.-J., Zálupský, P. und Štibrányi, L., *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.* (im Druck).
3. Fišera, L., Štibrányi, L., Oremus, V., Matúšová, A. und Timpe H.-J., *Tetrahedron Lett.* (im Druck).
4. Bianchi, G., Micheli, C. und Gandolfi, R., in *The Chemistry of Functional Groups*, Supplement A. (S. Patai, Editor.) S. 369. Wiley, New York 1977.
5. Grundmann, Ch. und Dean, J. M., *J. Org. Chem.* 30, 2809 (1965).
6. Christl, M. und Huisgen, R., *Chem. Ber.* 106, 3345 (1973).
7. Rieber, N. und Böhm, H., *J. Heterocycl. Chem.* 18, 1 (1981).
8. Fišera, L. und Pavlovič, D., *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.* (im Druck).
9. Adachi, J. und Kano, H., *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo) 16, 117 (1968).
10. Stiles, M., Müller, R. G. und Burckhardt, T., *J. Amer. Chem. Soc.* 85, 1792 (1963).
11. Brannock, K. C. und Lappin, G. R., *J. Org. Chem.* 21, 1366 (1956).
12. Fišera, L., Dandárová, M., Kováč, J., Gaplovský, A., Patuš, J. und Goljer, I., *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.* 47, 523 (1982).

Übersetzt von M. Čiha