

Wolfgang Eberbach und Maria Perroud-Argüelles

Zur Photochemie von 9-Oxa-tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nonadienen; Synthese von Derivaten des 9-Oxa-homokubans¹⁾

Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.

(Eingegangen am 10. April 1972)

Die Photochemie von methoxycarbonyl-substituierten 9-Oxa-tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nonadienen (**6**) wurde untersucht. Bei der direkten Belichtung reagieren **6a, b, c** auf drei verschiedenen Wegen zu den Dimeren **7a, b, c**, den Fragmentierungs-Produkten **8a, b, c, 9** und den Isomeren **10a, b, c**. Zusätzlich zu **7a, b, c** und **10a, b, c** werden bei der benzophenon-sensibilisierten Anregung von **6a, b, c** die Oxa-homokubane **18a, b, c** gebildet. Es wird gezeigt, daß die Isomerisierung $6 \rightarrow 10$ bei direkter oder triplett-sensibilisierter Belichtung reversibel ist. In einer mechanistischen Deutung der Umwandlungen $6 \rightleftharpoons 10$ und $6 \rightarrow 18$ wird das Bis-allyl-Radikal **20** als ein gemeinsames Intermediärprodukt vorgeschlagen. Die spektroskopischen Daten der Photoprodukte — einschließlich der NMR-Analyse der Homokubane **18** — werden kurz diskutiert.

Photochemistry of 9-Oxa-tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nonadienes; Synthesis of 9-Oxa-homocubane Derivatives¹⁾

The photochemistry of methoxycarbonyl-substituted 9-oxa-tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nonadienes (**6**) has been investigated. Direct irradiation of **6a, b, c** involves three different reaction pathways affording the dimers **7a, b, c**, the fragmentation products **8a, b, c, 9**, and the isomers **10a, b, c**. The benzophenone-sensitized excitation of **6a, b, c** yields in addition to **7a, b, c** and **10a, b, c** the 9-oxa-homocubane derivatives **18a, b, c**. Either by direct or triplett-sensitized irradiation the rearrangement $6 \rightarrow 10$ is shown to be reversible. In a mechanistic interpretation of the transformations $6 \rightleftharpoons 10$ and $6 \rightarrow 18$ the bis-allyl radical **20** is proposed to be a common intermediate. The spectral data of the photoproducts — including the n.m.r.-analysis of the homocubanes **18** — are briefly discussed.

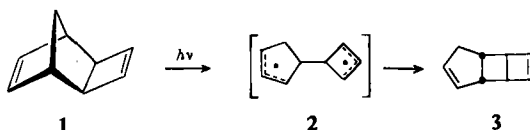
In früheren Arbeiten haben wir gezeigt, daß Tricyclo[4.3.0.0^{2,5}]nonadiene (**3**) photochemisch aus den überbrückten, in ihrer Geometrie fixierten 1.5-Dienen des allgemeinen Typs **1** zugänglich sind³⁾. Für die — im Reaktionsergebnis einer Cope-Umlagerung⁴⁾ entsprechende — Isomerisierung $1 \rightarrow 3$ ist das Bis-allyl-Radikal **2** wahrscheinliche Zwischenstufe.

¹⁾ Auszugsweise vorgetragen auf der Frühjahrsversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Lausanne, Schweiz, Mai 1971²⁾.

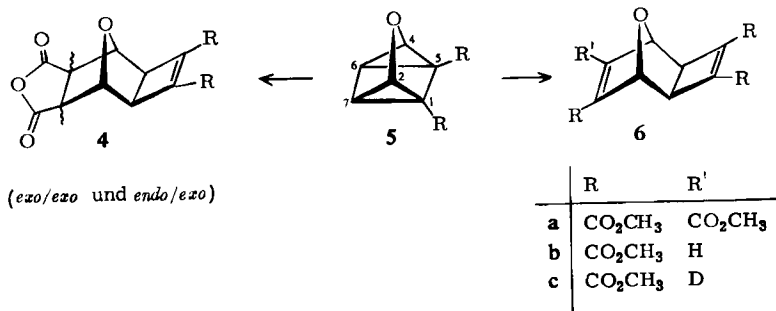
²⁾ W. Eberbach, *Chimia* [Aarau] **25**, 248 (1971).

³⁾ W. Eberbach und H. Prinzbach, *Helv. chim. Acta* **50**, 2490 (1967); *Chimia* [Aarau] **22**, 502 (1968).

⁴⁾ Photochemisch ausgelöste Cope-Umlagerungen sind nach den Symmetrieregeln wenig begünstigt⁵⁾ und ebenso wie die entsprechenden Claisen-Umlagerungen⁶⁾ nur an wenigen Beispielen bekannt geworden⁷⁾.



Um den Einfluß eines Sauerstoffatoms in 9-Stellung von **1** auf den Photolyseverlauf derartiger Tricyclen, insbesondere auch auf die damit modifizierten Stabilisierungsmöglichkeiten⁸⁾ in **2** kennenzulernen, haben wir das Verhalten der tricyclischen Äther **6a** – **c** bei Lichtanregung untersucht. Die Darstellung solcher Substrate gelingt in guten Ausbeuten durch Cycloaddition von Acetylendicarbonsäure-dimethylester, Propiolsäure-methylester und Deuterio-propiolsäure-methylester an den Oxaquadricyclan-dimethylester **5**⁹⁾. Dabei addieren sich die Dienophile an das „Bis-homo-furan“-System von **5** in den Brückenkopfpositionen C-2/C-4 stereospezifisch unter Bildung der *exo*-Cyclobuteno-norbornene **6a** – **c**¹⁰⁾.

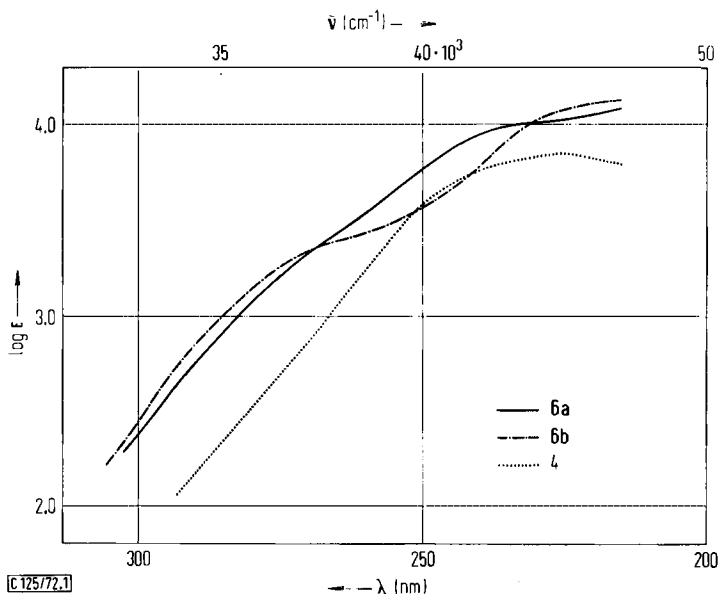


Die tricyclischen 1,5-Diene **6** besitzen charakteristisch langwellige UV-Absorptionsbanden (Tab. 1), die auf eine σ -gekoppelte Wechselwirkung¹¹⁾ zwischen den

- ⁵⁾ R. B. Woodward und R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **81**, 797 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* **8**, 781 (1969).
- ⁶⁾ G. Fräter, A. Habich, H.-J. Hansen und H. Schmidt, *Helv. chim. Acta* **52**, 335 (1969).
- ⁷⁾ H. R. Ward und E. Karafath, *J. Amer. chem. Soc.* **91**, 522 (1969); A. S. Kende, Z. Goldschmidt und P. T. Izzo, ebenda **91**, 6858 (1969); O. L. Chapman, M. Kane, J. D. Lassila, R. L. Loeschen und H. E. Wright, ebenda **91**, 6856 (1969); T. Sasaki, S. Eguchi und M. Ohno, ebenda **92**, 3192 (1970); K. N. Houk und D. J. Northington, ebenda **93**, 6693 (1971); J. K. Crandall und C. F. Mayer, *J. org. Chemistry* **34**, 2814 (1969); K. H. Schulte-Elte und G. Ohloff, *Helv. chim. Acta* **54**, 370 (1971).
- ⁸⁾ Vgl. dazu A. J. Dobbs, B. C. Gilbert und R. O. C. Norman, *Chem. Commun.* **1969**, 1353, dort weitere Literatur; J. H. Berson und E. J. Walsh, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 4730 (1968); E. D. Feit, *Tetrahedron Letters* [London] **1970**, 1475; D. J. Trecker und R. S. Foote, *J. org. Chemistry* **33**, 3527 (1968); H. M. Frey, *Advances phys. org. Chemistry*, Vol. **4**, 176 (1966).
- ⁹⁾ W. Eberbach, M. Perroud-Argüelles, H. Achenbach, E. Druckrey und H. Prinzbach, *Helv. chim. Acta* **54**, 2579 (1971); M. Perroud-Argüelles, Dissertation, Univ. Lausanne, Schweiz, 1970.
- ¹⁰⁾ H. Prinzbach, M. Argüelles, P. Vogel und W. Eberbach, *Angew. Chem.* **79**, 1103 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* **6**, 1070 (1967); W. Eberbach und H. Prinzbach, *Chimia* [Aarau] **21**, 588 (1967).
- ¹¹⁾ R. C. Cookson, J. Henstock und J. Hudec, *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 1060 (1966); R. Hoffmann, E. Heilbronner und R. Gleiter, ebenda **92**, 706 (1970); J. Hudec, *Chem. Commun.* **1970**, 829; R. Hoffmann, *Accounts chem. Res.* **4**, 1 (1971); S. C. Neely, R. Fink, D. van der Helm und J. J. Bloomfield, *J. Amer. chem. Soc.* **93**, 4903 (1971); M. D. Brown, J. Hudec und J. M. Mellor, *Chem. Commun.* **1971**, 1640.

π -Elektronensystemen der beiden formal isolierten C=C-Doppelbindungen zurückgeführt werden. Hinweise für eine derartige „through bond“-Konjugation über zwei sp^3 -Zentren hinweg ergaben photoelektronen-spektroskopische Messungen an der Stammverbindung **1**¹²⁾ sowie die UV-Daten von zahlreichen, meist ester-substituierten Derivaten von **1**¹³⁾, welche besonders bei unsymmetrischer Substitution gegenüber den entsprechenden Dihydroverbindungen Rotverschiebungen der längstwelligen Banden bis 30 nm aufweisen.

In Abbild. 1 sind die Elektronenspektren von **6a, b** dem des *endo/exo*-Maleinsäureanhydrid-Addukts **4**⁹⁾ gegenübergestellt: die für **6a** und noch ausgeprägter für **6b** auftretenden Schultern bei ca. 260 bzw. 255 nm fehlen in dem Spektrum des Monoolefins **4**.



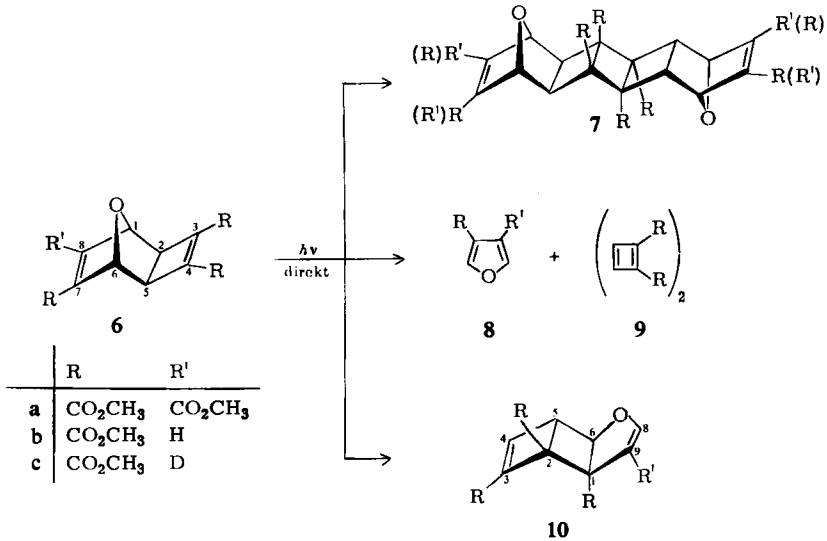
Abbild. 1. Elektronenspektren von **4** (in Acetonitril) und von **6a, b** (in Äthanol)

Die thermisch bis 200° stabilen Nonadiene **6a–c** sind photolabil; nach Einstrahlung von Licht der Wellenlänge >280 nm werden nach sehr langsamer (für 80% Umsatz von 0.1 g **6a** ca. 8 Stdn., von 0.1 g **6b, c** ca. 3 Stdn.) und wenig spezifischer Umsetzung säulenchromatographisch neben **6a–c** die folgenden Verbindungen abgetrennt: die Dimeren **7** (ca. 10%), die Produkte der Fragmentierung **8** und **9** (ca. 20 bzw. ca. 12%) und die Isomeren **10** (ca. 30% **10a**, ca. 13% **10b, c**). Wegen der Instabilität der Tricyclen **10** gegenüber energiereicher Strahlung (s.u.) sinkt bei längerer Belichtungszeit der Anteil an **10** deutlich ab. Nach der Bestrahlung von **6** mit Licht der Wellenlänge >230 nm (für vollständigen Umsatz von 1 g **6a–c** ca. 5 Stdn.) können die Isomeren **10** nur noch in Spuren nachgewiesen werden: neben polymerem

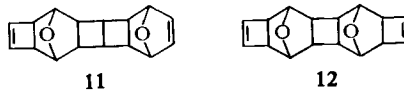
¹²⁾ R. Boschi, W. Eberbach, E. Heilbronner und V. Hornung, in Vorbereitung.

¹³⁾ W. Eberbach, noch unpubliziert.

Material (40–50%) sind die Dimeren **7** (ca. 10%) und die Produkte der Cyclo-reversion **8** und **9** (ca. 35 bzw. ca. 20%) die einzigen isolierten Verbindungen.



Die Symmetrie der Strukturen **7** wird in den NMR-Spektren manifestiert: neben den Estersignalen sind für **7a** nur zwei Signale, für **7b** entsprechend der unsymmetrischen Substitution vier Signale registriert, deren Lage und Multiplizität sich nur unwesentlich von denen der Ausgangsprodukte **6a, b** unterscheiden (vgl. Tab. 1)¹⁴. Alternativen des Typs **11** wurden damit ausgeschlossen.



Daß die Verknüpfung nicht zwischen den C=C-Doppelbindungen des Norbornenteils (zu **12**), sondern ausschließlich zwischen denen der Cyclobutenringe stattfindet, ist zumindest für **7b** durch das Auftreten eines olefinischen Signals (τ 3.00, 7-H oder 8-H¹⁵) gesichert und wird durch die gegenüber **6** um 0.30 (für **7a**) bzw. 0.25 (für **7b**) ppm höhere Lage der 2-H/5-H-Protonen¹⁵ zusätzlich belegt. Von den aus einer derartigen intermolekularen $[2\pi + 2\pi]$ -Addition resultierenden möglichen Stereoisomeren besitzt **7** die günstigste Geometrie.

Das 3,4-Bis-methoxycarbonyl-furan (**8a**) wurde durch Vergleich mit unabhängig¹⁶ synthetisiertem Produkt, der Monoester **8b** durch die spektroskopischen Daten (Versuchsteil) identifiziert. Schmp. und IR-Spektrum der durch alkalische Verseifung

¹⁴ Der einzige wesentliche Unterschied findet sich in der **b**-Reihe, wo die Kopplung zwischen 1-H und 6-H für **6b** 0.3 Hz, für **7b** aber 2.0 Hz beträgt¹⁵.

¹⁵ Zur besseren Übersicht wird die Numerierung von **6** beibehalten.

¹⁶ K. Alder und H. F. Rickert, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 1354 (1937).

von **8b** hergestellten Furan-carbonsäure-(3) stimmen mit den Literaturangaben^{17,18)} überein.

Die bei der Säulenchromatographie des Bestrahlungsrohprodukts von **6** nach den Furanen **8** und vor den Tricyclen **10** eluierte Fraktion ist für **6a** – **c** identisch und nach Aussage des NMR-Spektrums ein Produktgemisch: es werden drei Signalgruppen um τ 2.8, 3.8 und 6.3 registriert, deren relative Intensitäten (1.2:1:9.2) mit dem Vorliegen einer einheitlichen Verbindung unvereinbar sind. Die auf Grund des Fragmentierungsmechanismus plausible Annahme, daß es sich hierbei um ein Isomerenmisch aus dem dimeren Cyclobutadien-diester **9** handelt¹⁹⁾, wurde durch das massenspektrometrisch ermittelte Molekulargewicht von 336 und die für $C_{16}H_{16}O_8$ zutreffenden Werte der Elementaranalyse bestätigt. Eine Auftrennung der Isomeren ist bisher weder mittels präparativer Dünnschichtchromatographie noch – wegen ihrer thermischen Labilität bei den dazu erforderlichen Temperaturen (230°) – gaschromatographisch gelungen. Auch Versuche, während der Photolyse von **6** das gebildete Cyclobutadien durch eine Abfangreaktion direkt nachzuweisen²⁰⁾, haben noch keine eindeutigen Resultate erbracht.

Wesentlich für die Strukturermittlung sowie für die Substituentenanordnung in den tricyclischen Äthern **10** waren – auch im Vergleich mit entsprechend substituierten isocyclischen Verbindungen³⁾ – die spektroskopischen Daten. Das NMR-Spektrum des Triesters **10b** liefert auf Grund seiner fünf Ringprotonen die meisten Informationen (vgl. Tab. 1): bei niedrigstem Feld (τ 2.93) erscheint das Signal des in Nachbarschaft zur C-3-Estergruppe stehenden Vinylprotons 4-H, das durch Kopplung mit 5-H ($J = 0.9$ Hz) zum Dublett aufgespalten ist. Die Vinyläther-Protonen 8-H/9-H absorbieren als AB-Spektrum bei τ 3.53 bzw. 4.60 mit $J_{AB} = 2.8$ Hz²¹⁾; die relativ hohe Resonanzlage des zum Sauerstoff β -ständigen H-Atoms (τ 4.60) ist typisch für Vinyläther²²⁾. Das Signal des A-Teils (8-H) ist noch zusätzlich durch eine kleine Fernkopplung ($J = 0.35$ Hz) mit 6-H (τ 5.18) aufgespalten. Die Vicinalkopplung zwischen 6-H und dem bei τ 6.35 absorbierenden 5-H ist ebenfalls klein ($J = 0.9$ Hz); sie gibt damit aber zugleich einen Hinweis auf die *anti*-Stellung der Vier- und Fünfringe um den zentralen Cyclobutanring in **10**: trotz immer noch bestehender Unsicherheiten hinsichtlich der Kopplungsgrößen in Cyclobutanen²³⁾ scheint ein derart kleiner Wert nur mit der *trans*-Anordnung von 5-H und 6-H im Einklang zu sein²⁴⁾.

¹⁷⁾ H. Rogerson, J. chem. Soc. [London] **101**, 1040 (1912); H. Gilman und R. R. Burtner, J. Amer. chem. Soc. **55**, 2903 (1933); R. Sornay, J. Meunier und P. Fournari, Bull. Soc. chim. France **1971**, 990.

¹⁸⁾ T. Reichstein, A. Grüssler, K. Schindler und E. Hardmeier, Helv. chim. Acta **16**, 276 (1933).

¹⁹⁾ Zur Dimerisierung von Cyclobutadienen vgl. z. B.: L. Watts, J. D. Fitzpatrick und R. Pettit, J. Amer. chem. Soc. **88**, 623 (1966); R. Criegee, W. Eberius und H. A. Brune, Chem. Ber. **101**, 94 (1968).

²⁰⁾ Vgl. dazu G. Maier und U. Mende, Tetrahedron Letters [London] **1969**, 3155.

²¹⁾ L. M. Jackman in Application of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry, S. 87, Pergamon Press, New York 1964.

²²⁾ W. Brügel, T. Ankel und F. Krückeberg, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **64**, 1121 (1960).

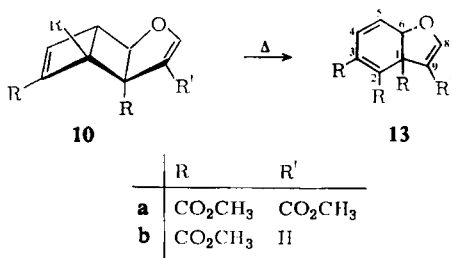
²³⁾ Z. B. H. Weitkamp und F. Korte, Tetrahedron [London], Suppl. Nr. **7**, 75 (1966); L. Fleming und D. H. Williams, ebenda **23**, 2747 (1967); E. B. Whipple und G. R. Evanega, Org. Magn. Resonance **2**, 1 (1970); A. Gamba und R. Mondelli, Tetrahedron Letters [London] **1971**, 2133.

²⁴⁾ In den Homokubanen **18** betragen die entsprechenden *cis*-Kopplungen 4.6–4.7 Hz (s. u.).

Bemerkenswert sind die Elektronenspektren der Tricyclen **10**: das für **10a** bei 249 nm registrierte Maximum und die für **10b, c** gemessenen ausgeprägten Schultern bei 250 nm sind — besonders im letzteren Fall — nur schwer vereinbar mit dem Vorliegen der isolierten Acrylester- bzw. Vinyläther-Chromophore. Da aber die Geometrie der 1.5-Dien-Anordnung in **10** sehr ähnlich der in **6** ist, halten wir auch hier eine σ -gekoppelte Wechselwirkung zwischen den C=C-Doppelbindungen für möglich (s. o.).

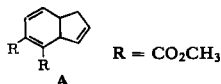
Als weiterer Strukturbeweis für die Photoprodukte **10** sollte ihre Überführung in die Dihydrobenzofurane **13** dienen. Im Gegensatz aber zu dem Pyrolyseverlauf von isocyclischen Verbindungen dieses Typs³⁾, die zumeist in guten Ausbeuten in die entsprechenden Dihydroindene (Typ **13**) umgewandelt werden können, ist das Thermolyseergebnis bei den cyclischen Äthern **10** sehr viel komplexer. Nur bei **10a** ist die Isolierung des Triens (**13a**) gelungen: es wird nach dem Erhitzen einer Lösung von **10a** in Perchlorbutadien (170°, 40 Min.) säulenchromatographisch in ca. 50proz. Ausbeute isoliert.

Das Elektronenspektrum von **13a** weist neben einem Maximum bei 242 nm (ϵ 13300) eine Schulter bei 275 nm (ϵ 2760) auf, die dem 1,3-Dien-Chromophor zuzuweisen ist²⁵⁾. Die NMR-Daten entsprechen der Erwartung (Tab. 1): bei tiefstem Feld absorbiert 8-H (τ 2.50), zum Dublett aufgespalten durch Kopplung mit dem bei τ 4.50 erscheinenden 6-H ($J_{68} = 0.9$ Hz). Charakteristisch für den Cyclohexadien-(1,3)-Teil des Moleküls ist das AB-Spektrum zwischen 4-H (τ 3.31) und 5-H (τ 3.90) mit $J_{AB} = 10.0$ Hz²⁶⁾.



Kontrollversuche ergaben, daß **13a** bei der zur Öffnung des Cyclobutenringes in **10a** erforderlichen Temperatur ($>150^\circ$) nicht mehr stabil ist, sondern mindestens drei Folgeprodukte liefert. Strukturell ähnlich gebaute Verbindungen werden auch bei der Pyrolyse von **10b** gebildet, jedoch konnte hier **13b** — vermutlich wegen noch größerer thermischer Empfindlichkeit — nicht nachgewiesen werden. Ohne schon eine endgültige Aussage machen zu wollen, halten wir auf Grund spektroskopischer Indizien und in Analogie zu bekannten

²⁵⁾ Für das disubstituierte Dihydroindene A haben wir ein Maximum bei 269 nm (ϵ 4950, in Äthanol) registriert¹³⁾.



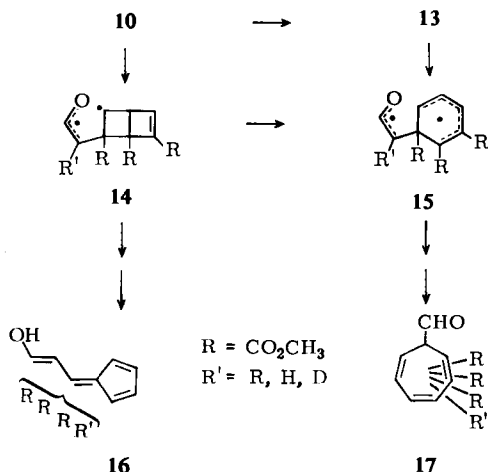
²⁶⁾ Z. B. H. Günther und H. H. Hinrichs, Tetrahedron Letters [London] 1966, 787.

Tab. 1. UV- und NMR-Daten

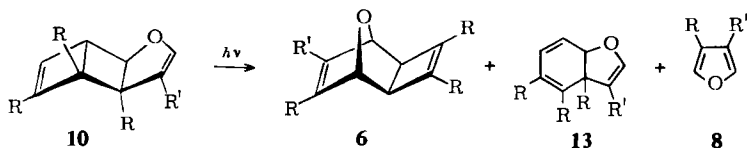
	UV	1-H	2-H	4-H	5-H	6-H	7-H	8-H	9-H	(J, in Hz)
6a *)**)	$\epsilon_{260\text{ nm}} = 3600$ (S) $\epsilon_{230\text{ nm}} = 10600$ (S)	4.95	6.91	—	6.91	4.95	—	—	—	—
6b *)**)	$\epsilon_{255\text{ nm}} = 3100$ (S)	5.12	7.13	—	7.13	4.96	—	2.80	—	$J_{18} = 1.9, J_{16} \sim J_{68} \sim 0.3$
6c *)**)	$\epsilon_{255\text{ nm}} = 3100$ (S)	5.12	7.13	—	7.13	4.96	—	—	—	—
7a **)***))15)	$\lambda_{\text{max}} = 222\text{ nm}$ (13700)	4.61	7.21	—	7.21	4.61	—	—	—	—
7b **)***))15)	$\lambda_{\text{max}} = 221\text{ nm}$ (14500)	4.78	7.38	—	7.38	4.67	—	3.00	—	$J_{17} = J_{16} = 2.0, J_{68} \sim 0.3$
10a *)**)	$\lambda_{\text{max}} = 249\text{ nm}$ (6600)	—	—	3.08	ca. 6.3	5.00	—	2.62	—	$J_{45} = 1.0, J_{56} \sim 1$
10b *)**)	$\epsilon_{250\text{ nm}} = 1440$ (S)	—	—	2.93	6.35	5.18	—	3.53	4.60	$J_{45} = 0.9, J_{56} = 0.9, J_{68} = 0.35,$ $J_{89} = 2.8$
10c *)**)	$\epsilon_{250\text{ nm}} = 1440$ (S)	—	—	2.93	6.35	5.18	—	3.53	—	—
13a *)**)	$\epsilon_{275\text{ nm}} = 2760$ (S) $\lambda_{\text{max}} = 242\text{ nm}$ (13300)	—	—	3.31	3.90	4.50	—	2.50	—	$J_{45} = 10.0, J_{46} = 0.6, J_{56} = 5.2,$ $J_{68} = 0.9$
18a *)****)	$\epsilon_{220\text{ nm}} = 1130$	4.06	—	6.42	—	—	6.85	4.87	—	$J_{17} = 0.45, J_{18} = 1.3, J_{47} = 4.6,$ $J_{48} = 0.55, J_{78} = 4.6$
18b *)****)	$\epsilon_{220\text{ nm}} = 450$	4.50	6.31	6.58	—	—	6.80	4.81	—	$J_{12} = 4.7, J_{17} = 0.55, J_{18} = 1.2,$ $J_{24} = 2.0, J_{27} = 1.0, J_{28} = 0.5,$ $J_{47} = 4.7, J_{48} = 0.6, J_{78} = 4.6$
18c *)****)	$\epsilon_{220\text{ nm}} = 450$	4.50	—	6.58	—	—	6.80	4.81	—	—

*) UV in Äthanol. **) NMR in CDCl₃. ***) UV in CH₃CN. ****) NMR in C₆D₆.

Beispielen²⁷⁾ Zerfallswege über die stabilisierten Diradikale **14** und **15** zu Verbindungen vom Typ des Vinylfulvens (**16**) und Cycloheptatriens (**17**) für möglich. Versuche zur Klärung dieser noch offenen Fragen sind im Gange.



Die Oxatricyclohexane **10** sind nicht photostabil: nach Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge >230 nm oder in Gegenwart eines Sensibilisators (wie Aceton) werden die Isomeren **6** und **13** sowie im Falle von **10a** der Furanester **8a**²⁹⁾ nachgewiesen. Die Umsetzung ist jedoch wenig spezifisch, da Zersetzungsreaktionen in hohem Maße konkurrieren; dies gilt besonders für den Photolyseverlauf des Triesters **10b**, bei dem wir z. B. die Bildung des Dihydrobenzofurans **13b** nur NMR-spektrometrisch aus dem 8-H und 9-H zuzuordnenden AB-Quartett bei τ 3.65 und 4.85 ($J = 2.8$ Hz) abgeleitet haben.



	R	R'
a	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃
b	CO ₂ CH ₃	H
c	CO ₂ CH ₃	D

In Tab. 2 ist für **10a** die ungefähre Zusammensetzung des Produktgemisches bei unterschiedlichen Bestrahlungsbedingungen zusammengestellt.

²⁷⁾ D. L. Garin, *J. org. Chemistry* **34**, 2355 (1969); M. Klaus, H. Prinzbach und H. Achenbach, *Angew. Chem.* **81**, 899 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* **8**, 880 (1969); S. J. Rhoads und C. F. Brandenburg, *J. Amer. chem. Soc.* **93**, 5805 (1971); über die photochemische Umwandlung von *cis*-Dihydrobenzofuran in Cycloheptatrien-aldehyd wurde jüngst berichtet²⁸⁾.

²⁸⁾ J. M. Holovka, R. R. Grabbe und P. D. Gardner, *Chem. Commun.* **1969**, 1522.

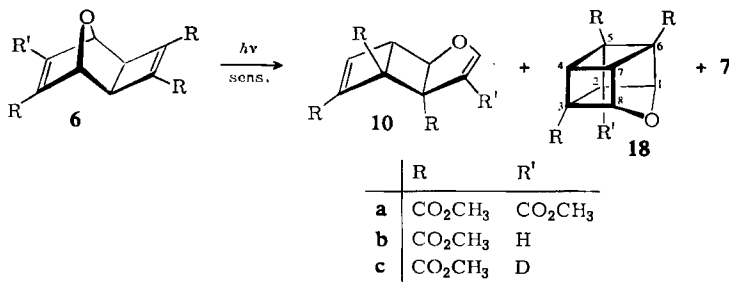
²⁹⁾ Wir haben nicht versucht, das zu **8a** korrespondierende **9** zu identifizieren. — Die Fragmentierung von **10b** zu **8b**, **9** ist nicht bewiesen, aus Analogiegründen zur α -Reihe jedoch wahrscheinlich; es ist denkbar, daß geringe Anteile des Furanmonoesters wegen seiner relativ großen Flüchtigkeit bei der Aufarbeitung des Rohproduktes verlorengehen.

Tab. 2. Bestrahlungsprodukte für **10a** (Durchschnittswerte; Belichtungsdauer für 0.1 g **10a** jeweils 20 Min.)

Lösungsmittel (60 ccm)	Wellenlänge (nm)	6a (%)	8a (%)	10a (%)	13a (%)
CH ₃ CN	> 230	15	15	5	—
CH ₃ CN + 0.6 g Benzophenon	> 280	1	—	45	—
Aceton	> 280	15	—	30	20

Während bei der direkten und bei der aceton-sensibilisierten Anregung von **10a** ca. 15% **6a** gebildet werden, ist die Umwandlung zu **6a** mit Benzophenon als Sensibilisator nur unbedeutend. Offenbar liegt unter diesen Bedingungen das Photogleichgewicht (s. u.) zwischen **6a** und **10a** weit auf Seiten des Tricyclus **10a**, von dem ausgehend Sekundärreaktionen zu Polymeren führen.

Bei der sensibilisierten Anregung der *exo*-Tricyclen **6** werden die Produkte der Fragmentierung (**8** und **9**) nur in NMR-spektrometrisch gerade noch nachweisbarem Maße (<2%) gebildet. Die Belichtung in Acetonitril mit Benzophenon als Sensibilisator liefert nach ca. 90% Umsatz — neben ca. 10% der Dimeren **7a–c** — jeweils zwei zu **6a–c** isomere Verbindungen, die durch Säulenchromatographie und fraktionierte Kristallisation aus Methanol bzw. CCl₄ rein isoliert werden. Die zu 50–60% anfallenden Hauptkomponenten wurden als **10a–c** identifiziert (s. o.). Den in kleinerer Menge gebildeten, deutlich schwerer löslichen Photoisomeren (ca. 15%) haben wir die Struktur des Oxa-homokubans **18** zugewiesen. **18a–c** sind die ersten Derivate des bislang noch unbekanntenen 9-Oxa-pentacyclo[4.3.0.0^{2,5}.0^{3,8}.0^{4,7}]nonans³⁰.



Der gesättigte Charakter der Käfigverbindungen **18** ergibt sich schon aus den IR- (die für konjugierte C=C-Doppelbindungen typischen Banden fehlen) und den Elektronenspektren, in denen nur Endabsorption gemessen wird ($\epsilon_{220\text{nm}}$ 1130 für **18a** und $\epsilon_{220\text{nm}}$ 450 für **18b, c**).

Die endgültige Strukturbestimmung wurde an Hand der in Abbild. 2 wiedergegebenen 100-MHz-NMR-Spektren getroffen. Durch den Einfluß der Estersubstituenten sowie des Äthersauerstoffs sind — in Deuteriobenzol als Lösungsmittel — die

³⁰ Die Synthesen von einigen 9-Phospha-homo-kubanen³¹ und des permethylierten 9.10-Dioxa-bis-homo-kubans³² sind unlängst publiziert worden.

³¹ T. J. Katz, J. C. Carnahan, G. M. Clarke und N. Acton, J. Amer. chem. Soc. **92**, 734 (1970); T. J. Katz und E. W. Turnblom, ebenda **92**, 6701 (1970); E. W. Turnblom und T. J. Katz, ebenda **93**, 4065 (1971).

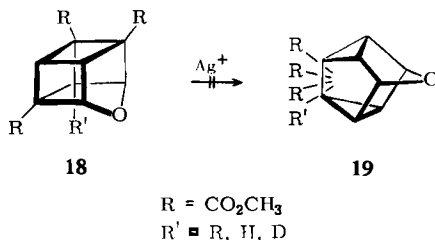
³² R. Criegee und R. Rucktäschel, Chem. Ber. **103**, 50 (1970).

Resonanzfrequenzen der vier (in **18a, c**) bzw. fünf (in **18b**) Ringprotonen soweit verschieden, daß — in Kombination mit Entkopplungsexperimenten³³⁾ — eine zweifelsfreie Zuordnung aller Wasserstoffatome und die Bestimmung der Kopplungsparameter ermöglicht werden. Noch liegt keine exakte Analyse des Kuban- oder Homokuban-Systems vor; übereinstimmend mit den relativ niedrigen τ -Werten auch der nicht zum Äthersauerstoff α -ständigen Protonen in **18** (Tab. 1) wurden aber an den Grundkörpern³⁴⁾ sowie an verschiedenen Derivaten³⁵⁾ vergleichbar tiefe Resonanzabsorptionen gemessen.

Die Kopplungskonstanten in **18a** — **c** sind jeweils sehr ähnlich und liegen in den erwarteten Größenordnungen: 4.6—4.7 Hz für vicinale *cis*-Kopplungen im Cyclobutan³⁶⁾ und 0.5—2.0 Hz für Spin-Spin-Wechselwirkungen über vier Bindungen. Bemerkenswert ist die für **18b** mit $J = 1.0$ Hz registrierte Fernkopplung über fünf Bindungen zwischen 2-H und 7-H.

Die Oxa-homokubane **18** sind wie auch der Isocyclus^{34c)} thermisch sehr stabil: nach 12 Stdn. Erhitzen einer Lösung von **18a** oder **18b** in Perchlorbutadien auf 240° ist NMR-spektrometrisch keine Veränderung festzustellen. Auch nach dem Lösen in Trifluoressigsäure wurden die reinen Photoprodukte wiedergewonnen.

Ohne Erfolg blieben bisher Versuche, die Homokubane **18** durch Ag^+ -Katalyse in valenzisomere Derivate des Typs **19** umzuwandeln. Entsprechende Isomerisierungen sind in jüngster Zeit an einer großen Anzahl analoger pentacyclischer Systeme realisiert worden³⁸⁾. Die Ursache für das Ausbleiben der Reaktion **18** \rightarrow **19** ist möglicherweise der schon beobachtete³⁹⁾, geschwindigkeitshemmende Einfluß von Estergruppen auf derartige Umlagerungen.



33) Herrn Dr. G. Englert, Hoffmann-LaRoche, Basel, danken wir sehr herzlich für die Messungen.

34a) P. E. Eaton und T. W. Cole, J. Amer. chem. Soc. **86**, 3157 (1964); 34b) G. L. Dunn, V. J. DiPasquo und J. R. E. Hoover, Tetrahedron Letters [London] **1966**, 3737; 34c) W. G. Dauben und D. L. Whalen, ebenda **1966**, 3743.

35) C. C. Chin, H. W. Cuts und S. Masamune, Chem. Commun. **1966**, 880; J. C. Barborak, L. Watts und R. Pettit, J. Amer. chem. Soc. **88**, 1328 (1966); P. v. R. Schleyer, J. J. Harper, G. L. Dunn, V. J. DiPasquo und J. R. E. Hoover, ebenda **89**, 698 (1967); J. C. Barborak und R. Pettit, ebenda **89**, 3080 (1967); N. B. Chapman, J. M. Key und K. J. Toyne, Tetrahedron Letters [London] **1970**, 5211, J. org. Chemistry **35**, 3860 (1970); B. Zwangenburg und A. J. H. Klunder, Tetrahedron Letters [London] **1971**, 1717.

36) Für das Basketen wurden von Masamune et al. die folgenden Kopplungswerte ermittelt³⁷⁾:



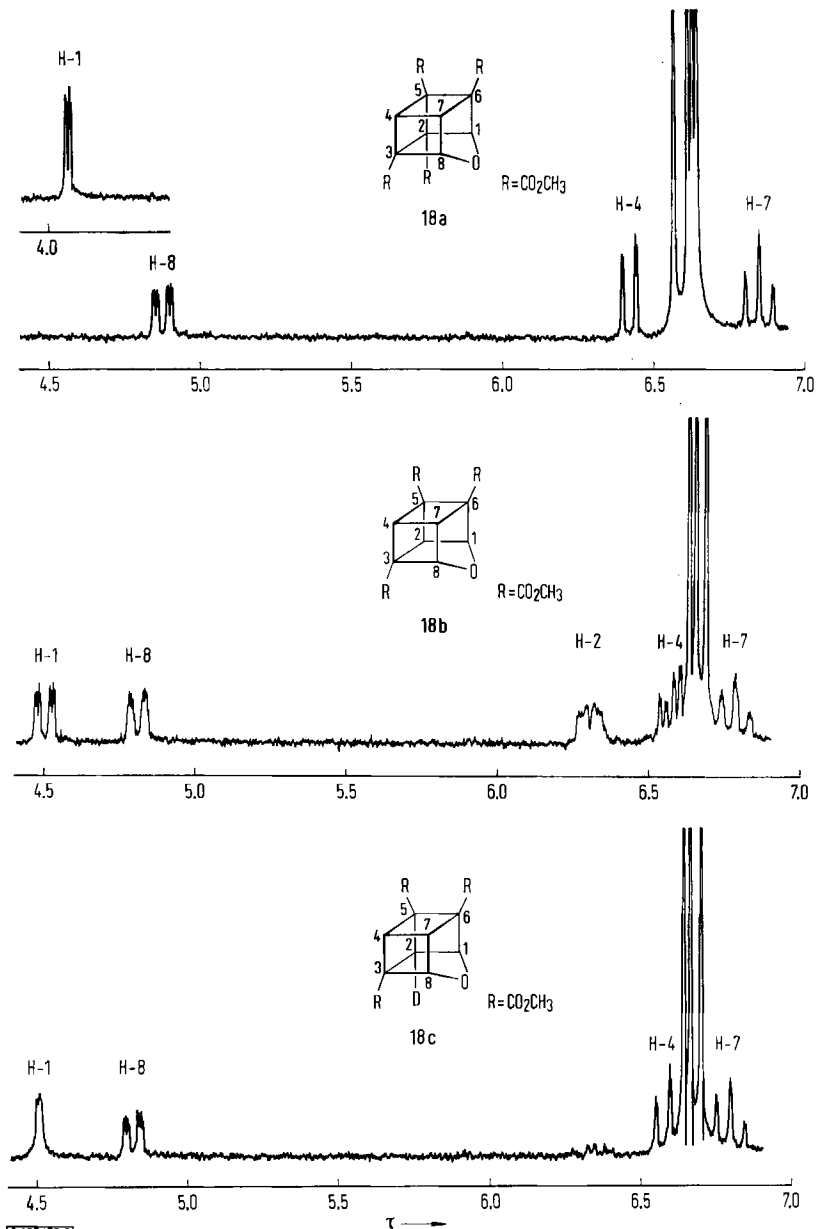
$J_{12} = 2.9$ Hz	$J_{16} = 0.0$ Hz	
$J_{15} = 2.9$ Hz	$J_{19} = 6.8$ Hz	
$J_{24} = 3.0$ Hz	$J_{110} = 1.0$ Hz	
$J_{23} = 3.0$ Hz	$J_{910} = 8.5$ Hz	

37) S. Masamune, H. W. Cuts und M. G. Hogben, Tetrahedron Letters [London] **1966**, 1017.

38) L. A. Paquette, Accounts chem. Res. **4**, 280 (1971), dort weitere Literatur.

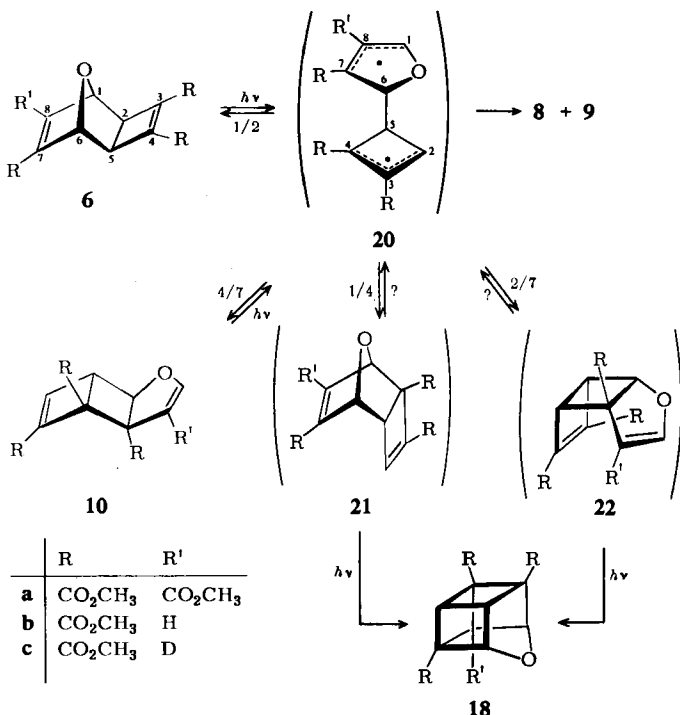
39) L. Cassar, P. E. Eaton und J. Halpern, J. Amer. chem. Soc. **92**, 6366 (1970).

Die Bildung der Photoprodukte **10** und **18** aus **6** dürfte mit der Spaltung der zentralen Bindung C-1/C-2 des 1,5-Dien-Systems in **6** zu dem stabilisierten Bis-allyl-Radikal **20** eingeleitet werden; Kombination zwischen den substituierten C-Atomen 4 und 7 liefert den als Hauptprodukt anfallenden Tricyclus **10** mit der auch durch die experi-



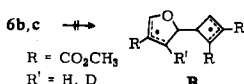
Abbild. 2. NMR-Spektren (100 MHz, in C₆D₆) von **18a**, **18b** und **18c**

mentellen Daten geforderten *anti*-Anordnung um den mittleren Cyclobutanring und den Substituenten an C-1, C-2, C-3 und C-9⁴⁰). Die aus der Verknüpfung von C-1 und C-4 zu dem Tricyclononadien **21** bzw. von C-2 und C-7 zu dem 1.5-Dien **22** (mit *syn*-Stellung von Cyclobuten- und Dihydrofuran-Teil) resultierenden Isomeren sind wahrscheinliche Zwischenprodukte für die Bildung der Oxa-homokubane **18**: in beiden Molekülen sind die C=C-Doppelbindungen für intramolekulare $[2\pi + 2\pi]$ -Cycloadditionen derart günstig angeordnet, daß ihre unter den Reaktionsbedingungen



rasch verlaufende Isomerisierung zu den für beide Fälle identischen Käfigverbindungen **18** vernünftig erscheint. Da aber keines der beiden, über eine *Cope*-Umlagerung miteinander verwandten⁴¹⁾, Isomeren isoliert werden konnte, muß offen bleiben, ob **21** oder **22** oder beide Vorstufen von **18** sind. Zugunsten von **21** spricht allerdings, daß bei der Belichtung von analog substituierten Isocyclen (**1**)^{3, 13} bisher kein Homokuban nachgewiesen werden konnte: während nämlich der Ringschluß zu **22** in einem Bis-allyl-Radikal wie **20** durch den Äthersauerstoff nur unbedeutend beeinflusst werden

⁴⁰ Die für die Triester **6b, c** prinzipiell mögliche, energetisch aber weniger günstige Bildung des Bis-allyl-Radikals **B** (Spaltung der Bindungen C-5/C-6) würde zu einer anderen, nicht beobachteten Substituentenanordnung in **10b, c** und auch **18b, c** führen.



⁴¹ Vgl. z. B. R. Criegee und R. Huber, Chem. Ber. **103**, 1855 (1970).

sollte und damit eine für beide Fälle vergleichbare — in Derivaten von **1** offensichtlich nicht genutzte — Chance besitzt, wird die zu **21** führende Reaktion sehr wahrscheinlich durch den zu C-1 α -ständigen Sauerstoff begünstigt.

Das für die Reaktionen $6 \rightleftharpoons 10$ und $6 \rightarrow 18$ als gemeinsames Intermediärprodukt formulierte Bis-allyl-Radikal **20** ist vermutlich ebenfalls Zwischenstufe für die — formal auch als symmetrieerlaubte $[\pi_4s + \pi_4s]$ - bzw. $[\pi_2s + \pi_2s]$ -Cycloreversionen⁵⁾ möglichen — Fragmentierungen **6** bzw. **10** zu **8** und Cyclobutadiendicarbonester.

Herrn Prof. Dr. H. Prinzbach danken wir sehr herzlich für großzügige Unterstützung und sein Interesse an dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche

Die Elementaranalysen wurden in der analytischen Abteilung des Instituts für Makromolekulare Chemie, Freiburg i. Br., ausgeführt. Die Schmp. sind nicht korrigiert. Für spektroskopische Messungen standen Beckman 5-C, Zeiss RPQ 20-A/C, Varian A-60-A und Varian HA-100-Spektrometer zur Verfügung. Alle chemischen Verschiebungen sind auf Tetramethylsilan als internen Standard bezogen und in ppm (τ -Skala), die Kopplungskonstanten (J) in Hz angegeben. Als UV-Strahlungsquelle benutzten wir einen Q 81 Hg-Hochdruckbrenner (Quarzlampengesellschaft Hanau), der mit Leitungswasser gekühlt wurde. Alle Lösungen wurden vor Beginn der Belichtung mit Reinstickstoff gesättigt; die Innentemperatur betrug stets ca. 0° (Außenkühlung ca. -30°). Als Filter diente ein Vycor- (Filtergrenze ca. 230 nm) oder ein Pyrex-Stutzen (Filtergrenze ca. 280 nm).

Belichtung von 9-Oxa-tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nonadien-(3.7)-tetracarbonsäure-(3.4.7.8)-tetramethylester (6a)

a) *Direkte Belichtung* ($\lambda > 280$ nm) von **6a**: 0.10 g (0.28 mMol) **6a**⁹⁾ wird in 250 ccm CH₃CN (Pyrex-Filter) 8 Stdn. bestrahlt. Das aus drei Ansätzen vereinigte Rohprodukt liefert nach Säulenchromatographie (30 g SiO₂, CH₂Cl₂/Äther (5:1)) die folgenden Fraktionen: 1. ca. 0.04 g (25%) **8a**; 2. ca. 0.04 g (14%) **9**; 3. ca. 0.09 g (30%) **10a**; 4. ca. 0.07 g (23%) **6a**; 5. ca. 0.03 g (10%) **7a**.

b) *Direkte Belichtung* ($\lambda > 230$ nm) von **6a**: 1.00 g (2.8 mMol) **6a** wird in 250 ccm CH₃CN (Vycor-Filter) 5 Stdn. bestrahlt. Der vom Lösungsmittel befreite Rückstand wird wie unter a) getrennt; als erste Fraktion erhält man ca. 0.20 g (38%) **8a**, anschließend ca. 0.20 g (21%) **9** und ca. 0.10 g (10%) **7a**.

c) *Sensibilisierte Belichtung von 6a*: Die Lösung aus 3.00 g (8.5 mMol) **6a** und 2.50 g (13.8 mMol) Benzophenon in 250 ccm CH₃CN (Pyrex-Filter) wird 7 Stdn. bestrahlt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand an 60 g in CCl₄ aufgeschlammtem SiO₂ chromatographiert. Das Benzophenon trennt man mit CH₂Cl₂ ab; anschließendes Eluieren mit CH₂Cl₂/Äther (5:1) liefert die folgenden Fraktionen: 1. ca. 0.04 g (2%) **8a**; 2. 0.50 g (16%) **18a**; 3. 1.50 g (50%) **10a**; 4. ca. 0.20 g (7%) **6a**; 5. ca. 0.25 g (8%) **7a**.

Reinigung und physikalische Daten von 7a, 8a, 9, 10a und 18a

7a: Reinigung durch Umkristallisieren der entsprechenden Chromatographiefraktionen aus CHCl₃. Schmp. 235–246° (CHCl₃, farbloses Pulver).

IR (KBr): 2950, 1725, 1630, 1440, 1210, 1130, 1050, 995, 935, 788, 752, 690/cm.

UV (CH₃CN): λ_{\max} 222 nm (ϵ 13 700).

NMR (CDCl₃): τ 4.61 (4, s), 6.19 (24, s), 7.21 (4, s).

C₃₂H₃₂O₁₈ (704.6) Ber. C 54.54 H 4.55 Gef. C 54.26 H 4.73

3.4-Bis-methoxycarbonyl-furan (8a): Das nach b) isolierte, aus Pentan/Äther (10 : 1) kristallin anfallende **8a** (Schmp. 46°) ist identisch mit durch unabhängige Synthese¹⁶⁾ gewonnenem Produkt.

NMR (CCl₄): τ 2.10 (2, s), 6.19 (6, s).

9: Das in der zweiten Fraktion nach b) erhaltene viskose, leicht gelbe Öl bleibt nach zweimaliger Chromatographie an SiO₂ (CH₂Cl₂/Äther (10 : 1)) unverändert.

NMR (CCl₄): drei Signalgruppen bei τ 2.7–2.9, 3.7–3.9 und 6.2–6.4 mit den relativen Intensitäten 1.2 : 1 : 9.2.

Massenspektrum: *m/e* 336 (M⁺, 40%), 308 (27%), 304 (26%), 292 (45%), 277 (42%), 265 (39%), 245 (37%), 233 (37%), 217 (23%), 119 (61%), 117 (52%), 74 (39%), 59 (100%), 43 (32%), 31 (95%).

C₁₆H₁₆O₈ (336.3) Ber. C 57.14 H 4.76 Gef. C 56.89 H 5.03

7-Oxa-tricyclo[4.3.0.0^{2.5}]nonadien-(3.8)-tetracarbonsäure-(1.2.3.9)-tetramethylester (10a): Reinigung durch Umkristallisieren (Methanol) der nach c) erhaltenen dritten Fraktion. Schmp. 150° (Methanol, farblose Kristalle).

IR (KBr): 2950, 1730, 1620, 1440, 1260, 1120, 1060, 770/cm.

UV (Äthanol): λ_{\max} 249 nm (ϵ 6600).

NMR (CDCl₃): τ 2.62 (1, s), 3.08 (1, *J* = 1.0 Hz), 5.00 (1, verbreitertes d, *J* ~ 1 Hz), 6.18 (3, s), 6.23 (3, s), 6.29 (3, s), ca. 6.3 (1, unter Estersignalen), 6.32 (3, s); vgl. Tab. 1.

NMR (C₆D₆): τ 2.85 (1, s, Halbwertsbreite: 0.6 Hz), 3.63 (1, d, *J* = 1.0 Hz), 5.36 (1, dd, *J* ~ 1, *J* ~ 0.3 Hz), 6.52 (6, s), 6.58 (3, s), 6.61 (3, s), 6.66 (1, t, *J* = 1.0 Hz).

C₁₆H₁₆O₉ (352.3) Ber. C 54.54 H 4.55 Gef. C 54.22 H 4.28

9-Oxa-pentacyclo[4.3.0.0^{2.5}.0^{3.8}.0^{4.7}]nonan-tetracarbonsäure-(2.3.5.6)-tetramethylester (18a): Zu dem nach c) bei der Chromatographie erhaltenen Rohprodukt fügt man ca. 2 ccm CCl₄ hinzu; nach 2 Tagen Stehenlassen bei 0° haben sich ca. 0.4 g **18a** kristallin abgeschieden. Schmp. 112° (Methanol, farblose dicke Kristalle).

IR (KBr): 3000, 2950, 1740, 1440, 1340, 1300, 1240, 1140, 1050, 950, 895, 820, 795, 730, 724, 702/cm.

UV (Äthanol): $\epsilon_{220\text{nm}}$ 1130.

NMR (C₆D₆): τ 4.06 (1, dd, *J* = 1.3, *J* = 0.45 Hz), 4.87 (1, qd, *J* = 4.6, *J* = 1.3, *J* = 0.55 Hz), 6.42 (1, dd, *J* = 4.6, *J* = 0.55 Hz), 6.57 (3, s), 6.61 (3, s), 6.63 (3, s), 6.64 (3, s), 6.85 (1, dt, *J* = 4.6, *J* = 0.45 Hz); vgl. Tab. 1 und Abbild. 2.

C₁₆H₁₆O₉ (352.3) Ber. C 54.54 H 4.55 Gef. C 54.42 H 4.66

Belichtung von 9-Oxa-tricyclo[4.2.1.0^{2.5}]nonadien-(3.7)-tricarbonsäure-(3.4.7)-trimethylester (6b)

a) **Direkte Belichtung** ($\lambda > 280$ nm) von **6b**: 0.30 g (1.02 mMol) **6b**⁹⁾ werden in 250 ccm CH₃CN (Pyrex-Filter) 7 Stdn. bestrahlt. Die Säulenchromatographie des Bestrahlungsrohprodukts an 30 g SiO₂ liefert mit CH₂Cl₂ ca. 0.02 g (15%) **8b** und ca. 0.02 g (11%) **9**, mit CH₂Cl₂/Äther (5 : 1) ca. 0.04 g (13%) **10b**, ca. 0.08 g (26%) **6b** und ca. 0.02 g (7%) **7b**.

b) **Direkte Belichtung** ($\lambda > 230$ nm) von **6b**: 1.00 g (3.4 mMol) **6b** wird in 250 ccm CH₃CN (Vycor-Filter) 4.5 Stdn. bestrahlt. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand an 30 g SiO₂ mit CH₂Cl₂ chromatographiert; 1. Fraktion: 0.15 g (35%) **8b**; 2. Fraktion: 0.10 g (17%) **9**. Weiteres Eluieren mit CH₂Cl₂/Äther (5 : 1) bzw. Äther erbringt neben ca. 0.08 g (8%) **7b** nur noch polymeres Material.

c) *Sensibilisierte Belichtung von 6b*: Die Lösung aus 2.00 g (6.8 mMol) **6b** und 2.50 g (13.8 mMol) Benzophenon in 250 ccm CH₃CN (Pyrex-Filter) wird 4 Stdn. bestrahlt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird das aus zwei Ansätzen vereinigte Rohprodukt an 90 g in CCl₄ aufgeschlämmtem SiO₂ chromatographiert. Nachdem das Benzophenon mit CH₂Cl₂ abgetrennt worden ist, erhält man mit CH₂Cl₂/Äther (5 : 1) die folgenden Fraktionen: 1. 0.1 g eines gelben, nicht identifizierten Produktgemisches; 2. 1.9 g **10b**; 3. 1.4 g **6b** + **10b** + **18b** (ca. 3 : 3 : 4); 4. 0.3 g **7b**. Weitere Fraktionen enthalten nur polymeres Material. Ausbeuten (ohne Trennung der 3. Fraktion): ca. 10% **6b**, ca. 60% **10b**, ca. 15% **18b**, ca. 8% **7b**.

Reinigung und physikalische Daten von 7b, 8b, 10b und 18b

7b: Reinigung durch Umkristallisieren der entsprechenden Chromatographiefraktionen aus Methanol. Schmp. 202–210° (Methanol, farbloses Pulver).

IR (KBr): 2950, 1710, 1610, 1440, 1240, 1110, 980, 925, 845, 750/cm.

UV (CH₃CN): λ_{max} 221 nm (ε 14500).

NMR (CDCl₃): τ 3.00 (2, d, *J* = 2.0 Hz), 4.67 (2, dd, *J* = 2.0, *J* ~ 0.3 Hz), 4.78 (2, dt, *J* = 2.0, *J* ~ 0.3 Hz), 6.21 (12, s), 6.23 (6, s), 7.38 (4, enges m).

C₂₈H₂₈O₁₄ (588.6) Ber. C 57.14 H 4.76 Gef. C 56.72 H 5.01

3-Methoxycarbonyl-furan (8b): Die nach b) aus fünf Ansätzen vereinigte 1. Chromatographiefraktion ergibt nach Destillation 0.3 g reines **8b** als bei Raumtemperatur farbloses Öl, das bei –15° in Nadeln kristallisiert. Sdp.₁₀ 65–70°. Schmp. ca. 5°.

IR (Film): 3150, 2950, 1725, 1570, 1500, 1440, 1310, 1160, 1070, 980, 875, 825, 795, 760, 740/cm.

UV (Äthanol): λ_{max} 235 nm (ε 2840).

NMR (CCl₄): τ 2.02 (1, dd, *J* = 1.6, *J* = 0.8 Hz), 2.60 (1, dd, *J* = 1.9, *J* = 1.6 Hz), 3.30 (1, dd, *J* = 1.9, *J* = 0.8 Hz), 6.22 (3, s).

C₆H₆O₃ (126.1) Ber. C 57.14 H 4.76 Gef. C 57.34 H 4.97

0.2 g **8b** wurde durch alkalische Verseifung in Furan-carbonsäure-(3) übergeführt, deren Schmp. (121–122°) und IR-Spektrum mit den Literaturwerten übereinstimmen^{17,18}).

NMR (CDCl₃): τ –1.64 (1, s), 1.87 (1, dd, *J* = 1.5, *J* = 0.8 Hz), 2.52 (1, dd, *J* = 1.9, *J* = 1.5 Hz), 3.20 (1, dd, *J* = 1.9, *J* = 0.8 Hz).

7-Oxa-tricyclo[4.3.0.0^{2.5}]nonadien-(3.8)-tricarbonsäure-(1.2.3)-trimethylester (10b): Reinigung durch Umkristallisieren (Methanol) der nach c) erhaltenen 2. Fraktion. Schmp. 76° (Methanol, farblose Kristalle).

IR (KBr): 2950, 1730, 1615, 1440, 1300, 1260, 1140, 1075, 985, 900, 880, 790, 750, 670/cm.

UV (Äthanol): ε_{250nm} 1440 (S), ε₂₂₀ 7210.

NMR (CDCl₃): τ 2.93 (1, d, *J* = 0.9 Hz), 3.53 (1, dd, *J* = 2.8, *J* = 0.35 Hz), 4.60 (1, d, *J* = 2.8 Hz), 5.18 (1, dd, *J* = 0.9, *J* = 0.35 Hz), 6.25 (3, s), 6.28 (3, s), 6.31 (3, s), 6.35 (1, t, *J* = 0.9 Hz); vgl. Tab. 1.

C₁₄H₁₄O₇ (294.3) Ber. C 57.14 H 4.76 Gef. C 57.10 H 4.50

9-Oxa-pentacyclo[4.3.0.0^{2.5}.0^{3.8}.0^{4.7}]nonan-tricarbonsäure-(3.5.6)-trimethylester (18b): Nach Zugabe von ca. 3 ccm CCl₄ zu der nach c) erhaltenen 3. Chromatographiefraktion haben sich nach 24 Stdn. bei 0° 0.4 g **18b** kristallin abgeschieden. Schmp. 135° (Methanol, farblose Kristalle).

IR (KBr): 3050, 3000, 1745, 1440, 1340, 1240, 1050, 1030, 945, 885, 790, 720, 675/cm.

UV (Äthanol): ε_{220nm} 450.

NMR⁻(C₆D₆): τ 4.50 (1, qd, $J = 4.6, J = 1.2, J = 0.55$ Hz), 4.81 (1, md, $J = 4.6$ Hz), 6.31 (1, md, $J = 4.6$ Hz), 6.58 (1, qd, $J = 4.7, J = 2.0, J = 0.6$ Hz), 6.63 (3, s), 6.66 (3, s), 6.69 (3, s), 6.80 (1, qt, $J = 4.7, J = 4.6, J = 1.0, J = 0.55$ Hz); vgl. Tab. 1 und Abbild. 2.

C₁₄H₁₄O₇ (294.3) Ber. C 57.14 H 4.76 Gef. C 56.95 H 4.66

Entsprechend werden nach der Belichtung von **6c** die markierten Verbindungen **8c**, **10c** und **18c** gewonnen (Deuterierungsgrad $91 \pm 2\%$ (nach NMR); **7c** wurde nicht rein isoliert).

3-Methoxycarbonyl-4-deuterio-furan (8c)

NMR (CCl₄): τ 2.02 (1, d, $J = 1.6$ Hz), 2.60 (1, d, $J = 1.6$ Hz), 6.22 (3, s).

7-Oxa-9-deuterio-tricyclo[4.3.0.0^{2.5}]nonadien-(3.8)-tricarbonsäure-(1.2.3)-trimethylester (10c)

IR (KBr): 3000, 1740, 1620, 1600, 1440, 1260, 1210, 1100, 1080, 985, 890, 860, 790, 770, 750, 670/cm.

NMR (CDCl₃): τ 2.93 (1, d, $J = 0.9$ Hz), 3.53 (1, d, $J = 0.35$ Hz), 5.18 (1, dd, $J = 0.9, J = 0.35$ Hz), 6.25 (3, s), 6.28 (3, s), 6.31 (3, s), 6.35 (1, t, $J = 0.9$ Hz); vgl. Tab. 1.

2-Deuterio-9-oxa-pentacyclo[4.3.0.0^{2.5}.0^{3.8}.0^{4.7}]nonan-tricarbonsäure-(3.5.6)-trimethylester (18c)

IR (KBr): 3000, 1730, 1440, 1330, 1230, 1165, 1090, 1055, 955, 855, 788, 735, 715/cm.

NMR (C₆D₆): τ 4.50 (1, verbreitertes d, $J = 1.2$ Hz), 4.81 (1, qd, $J = 4.6, J = 1.2, J = 0.6$ Hz), 6.58 (1, dd, $J = 4.7, J = 0.6$ Hz), 6.63 (3, s), 6.66 (3, s), 6.69 (3, s), 6.80 (1, dt, $J = 4.7, J = 4.6, J = 0.55$ Hz); vgl. Tab. 1 und Abbild. 2.

7-Oxa-bicyclo[4.3.0]nonatrien-(2.4.8)-tetracarbonsäure-(1.2.3.9)-tetramethylester (13a): Die Lösung von 3.0 g **10a** in 20 ccm Perchlorbutadien wird 40 Min. auf 170° erhitzt. Der Hauptteil des Lösungsmittels wird bei 10 Torr abdestilliert und der Rückstand an 50 g SiO₂ chromatographiert. Durch Elution mit CCl₄ trennt man den Rest des Perchlorbutadiens ab und erhält anschließend mit CH₂Cl₂/Äther (5:1) die folgenden Fraktionen: 1. ca. 0.5 g eines noch nicht identifizierten Produktgemisches (s. o.); 2. ca. 1.8 g wenig verunreinigtes **13a**; 3. ca. 0.2 g **10a**. Die zweite, schon kristalline Fraktion liefert nach dem Umkristallisieren aus Methanol 1.4 g (47%) reines **13a**. Schmp. 107° (Methanol, farblose Kristalle).

IR (KBr): 3000, 1740, 1660, 1630, 1600, 1440, 1290, 1130, 1080, 950, 885, 865, 830, 810, 775, 745, 725, 690/cm.

UV (Äthanol): λ_{\max} 242 nm (ϵ 13300), $\epsilon_{275 \text{ nm}}$ 2760 (S).

NMR (CDCl₃): τ 2.50 (1, d, $J = 0.9$ Hz), 3.31 (1, dd, $J = 10.0, J = 0.6$ Hz), 3.90 (1, dd, $J = 10.0, J = 5.2$ Hz), 4.50 (1, verbreitertes d, $J = 5.2$ Hz), 6.20 (6, s), 6.25 (3, s), 6.30 (3, s).

C₁₆H₁₆O₉ (352.3) Ber. C 54.54 H 4.55 Gef. C 54.30 H 4.80

[125/72]