

Wolfgang Eberbach und Maria Perroud-Argüelles

## Zur Photochemie von 9-Oxa-tricyclo[4.2.1.0<sup>2,5</sup>]nonadienen; Synthese von Derivaten des 9-Oxa-homokubans<sup>1)</sup>

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<sup>2,5</sup>]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<sup>2,5</sup>]nonadienes; Synthesis of 9-Oxa-homocubane Derivatives<sup>1)</sup>

The photochemistry of methoxycarbonyl-substituted 9-oxa-tricyclo[4.2.1.0<sup>2,5</sup>]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 triplet-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.

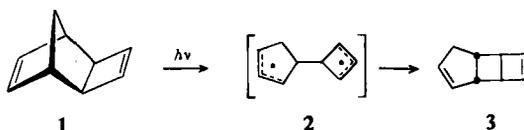
In früheren Arbeiten haben wir gezeigt, daß Tricyclo[4.3.0.0<sup>2,5</sup>]nonadiene (**3**) photochemisch aus den überbrückten, in ihrer Geometrie fixierten 1.5-Dienen des allgemeinen Typs **1** zugänglich sind<sup>3)</sup>. Für die — im Reaktionsergebnis einer Cope-Umlagerung<sup>4)</sup> entsprechende — Isomerisierung  $1 \rightarrow 3$  ist das Bis-allyl-Radikal **2** wahrscheinliche Zwischenstufe.

<sup>1)</sup> Auszugsweise vorgetragen auf der Frühjahrsversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Lausanne, Schweiz, Mai 1971<sup>2)</sup>.

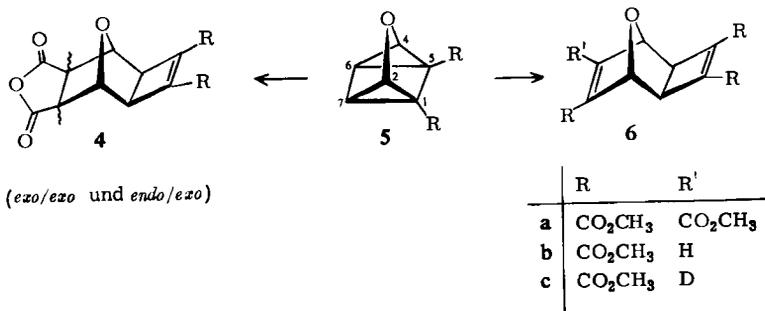
<sup>2)</sup> W. Eberbach, *Chimia* [Aarau] **25**, 248 (1971).

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

<sup>4)</sup> Photochemisch ausgelöste Cope-Umlagerungen sind nach den Symmetrieregeln wenig begünstigt<sup>5)</sup> und ebenso wie die entsprechenden Claisen-Umlagerungen<sup>6)</sup> nur an wenigen Beispielen bekannt geworden<sup>7)</sup>.



Um den Einfluß eines Sauerstoffatoms in 9-Stellung von **1** auf den Photolyseverlauf derartiger Tricyclen, insbesondere auch auf die damit modifizierten Stabilisierungsmöglichkeiten<sup>8)</sup> 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**<sup>9)</sup>. 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**<sup>10)</sup>.

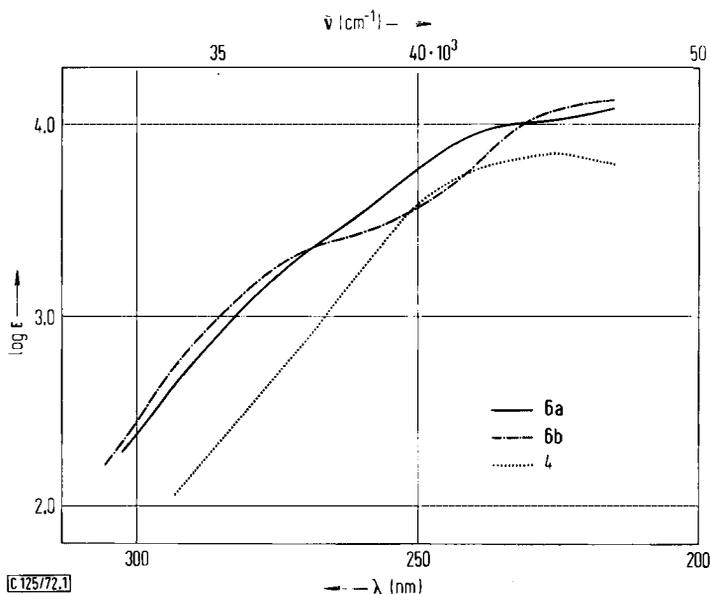


Die tricyclischen 1,5-Diene **6** besitzen charakteristisch langwellige UV-Absorptionsbanden (Tab. 1), die auf eine  $\sigma$ -gekoppelte Wechselwirkung<sup>11)</sup> zwischen den

- <sup>5)</sup> R. B. Woodward und R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **81**, 797 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* **8**, 781 (1969).
- <sup>6)</sup> G. Fräter, A. Habich, H.-J. Hansen und H. Schmidt, *Helv. chim. Acta* **52**, 335 (1969).
- <sup>7)</sup> 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).
- <sup>8)</sup> 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).
- <sup>9)</sup> 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.
- <sup>10)</sup> 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).
- <sup>11)</sup> 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.

$\pi$ -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**<sup>12)</sup> sowie die UV-Daten von zahlreichen, meist ester-substituierten Derivaten von **1**<sup>13)</sup>, 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**<sup>9)</sup> gegenübergestellt: die für **6a** und noch ausgeprägter für **6b** auftretenden Schultern bei ca. 260 bzw. 255 nm fehlen in dem Spektrum des Monoolefins **4**.



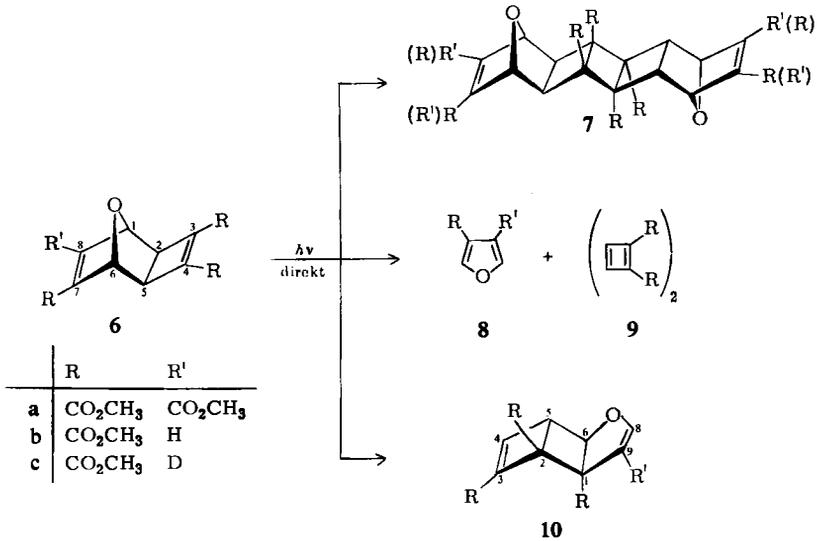
Abbild. 1. Elektronenspektren von **4** (in Acetonitril) und von **6a, b** (in Äthanol)

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

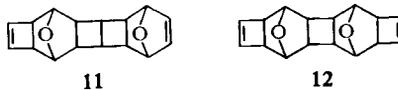
<sup>12)</sup> R. Boschi, W. Eberbach, E. Heilbronner und V. Hornung, in Vorbereitung.

<sup>13)</sup> 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)<sup>14</sup>. 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 ( $\tau$  3,00, 7-H oder 8-H<sup>15</sup>) 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-Protonen<sup>15</sup>) 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 unabhängig<sup>16</sup> synthetisiertem Produkt, der Monoester **8b** durch die spektroskopischen Daten (Versuchsteil) identifiziert. Schmp. und IR-Spektrum der durch alkalische Verseifung

<sup>14</sup> 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 beträgt<sup>15</sup>).

<sup>15</sup> Zur besseren Übersicht wird die Numerierung von **6** beibehalten.

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

von **8b** hergestellten Furan-carbonsäure-(3) stimmen mit den Literaturangaben<sup>17,18)</sup> 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  $\tau$  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** handelt<sup>19)</sup>, 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 nachzuweisen<sup>20)</sup>, 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 Verbindungen<sup>3)</sup> – die spektroskopischen Daten. Das NMR-Spektrum des Triesters **10b** liefert auf Grund seiner fünf Ringprotonen die meisten Informationen (vgl. Tab. 1): bei niedrigstem Feld ( $\tau$  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  $\tau$  3.53 bzw. 4.60 mit  $J_{AB} = 2.8$  Hz<sup>21)</sup>; die relativ hohe Resonanzlage des zum Sauerstoff  $\beta$ -ständigen H-Atoms ( $\tau$  4.60) ist typisch für Vinyläther<sup>22)</sup>. Das Signal des A-Teils (8-H) ist noch zusätzlich durch eine kleine Fernkopplung ( $J = 0.35$  Hz) mit 6-H ( $\tau$  5.18) aufgespalten. Die Vicinalkopplung zwischen 6-H und dem bei  $\tau$  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 Cyclobutanen<sup>23)</sup> scheint ein derart kleiner Wert nur mit der *trans*-Anordnung von 5-H und 6-H im Einklang zu sein<sup>24)</sup>.

<sup>17)</sup> 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.

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

<sup>19)</sup> 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).

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

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

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

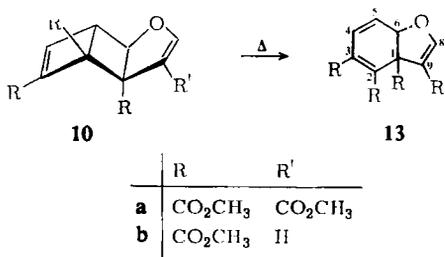
<sup>23)</sup> Z. B. H. Weitkamp und F. Korte, Tetrahedron [London], Suppl. Nr. **7**, 75 (1966); L. Fleming und D. H. Williams, ebenda **23**, 2747 (1967); E. B. Whipple und G. R. Evanega, Org. Magn. Resonance **2**, 1 (1970); A. Gamba und R. Mondelli, Tetrahedron Letters [London] **1971**, 2133.

<sup>24)</sup> 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  $\sigma$ -gekoppelte Wechselwirkung zwischen den C=C-Doppelbindungen für möglich (s. o.).

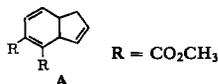
Als weiterer Strukturbeweis für die Photoprodukte **10** sollte ihre Überführung in die Dihydrobenzofurane **13** dienen. Im Gegensatz aber zu dem Pyrolyseverlauf von isocyclischen Verbindungen dieses Typs<sup>3)</sup>, die zumeist in guten Ausbeuten in die entsprechenden Dihydroindene (Typ **13**) umgewandelt 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 ( $\epsilon$  13300) eine Schulter bei 275 nm ( $\epsilon$  2760) auf, die dem 1,3-Dien-Chromophor zuzuweisen ist<sup>25)</sup>. Die NMR-Daten entsprechen der Erwartung (Tab. 1): bei tiefstem Feld absorbiert 8-H ( $\tau$  2.50), zum Dublett aufgespalten durch Kopplung mit dem bei  $\tau$  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 ( $\tau$  3.31) und 5-H ( $\tau$  3.90) mit  $J_{AB} = 10.0$  Hz<sup>26)</sup>.



Kontrollversuche ergaben, daß **13a** bei der zur Öffnung des Cyclobutenringes in **10a** erforderlichen Temperatur (>150°) 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

<sup>25)</sup> Für das disubstituierte Dihydroindene A haben wir ein Maximum bei 269 nm ( $\epsilon$  4950, in Äthanol) registriert<sup>13)</sup>.



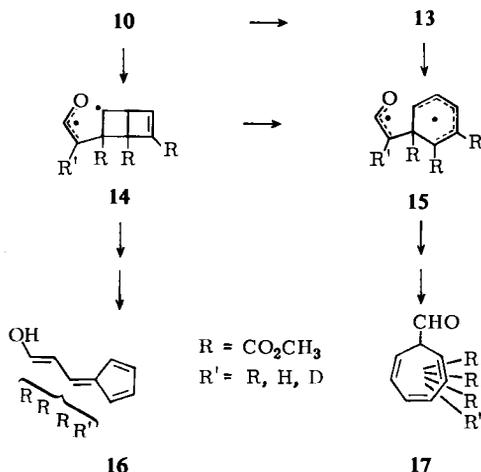
<sup>26)</sup> Z. B. H. Günther und H. H. Hinrichs, Tetrahedron Letters [London] 1966, 787.

Tab. 1. UV- und NMR-Daten

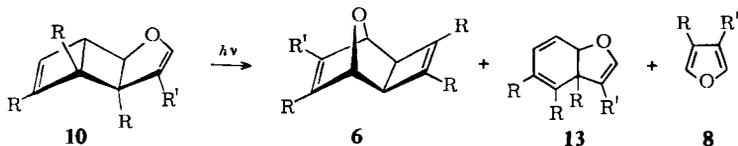
	UV	1-H	2-H	4-H	5-H	6-H	7-H	8-H	9-H	(J, in Hz)
<b>6a</b> *)**)	$\epsilon_{260\text{ nm}} = 3600$ (S) $\epsilon_{230\text{ nm}} = 10600$ (S)	4.95	6.91	—	6.91	4.95	—	—	—	—
<b>6b</b> *)**)	$\epsilon_{255\text{ nm}} = 3100$ (S)	5.12	7.13	—	7.13	4.96	—	2.80	—	$J_{18} = 1.9, J_{16} \sim J_{68} \sim 0.3$
<b>6c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

\*) UV in Äthanol. \*\*) NMR in CDCl<sub>3</sub>. \*\*\*) UV in CH<sub>3</sub>CN. \*\*\*\*) NMR in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.

Beispielen<sup>27)</sup> 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**<sup>29)</sup> 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  $\tau$  3.65 und 4.85 ( $J = 2.8$  Hz) abgeleitet haben.



	R	R'
a	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
b	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H
c	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	D

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

<sup>27)</sup> 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 berichtet<sup>28)</sup>.

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

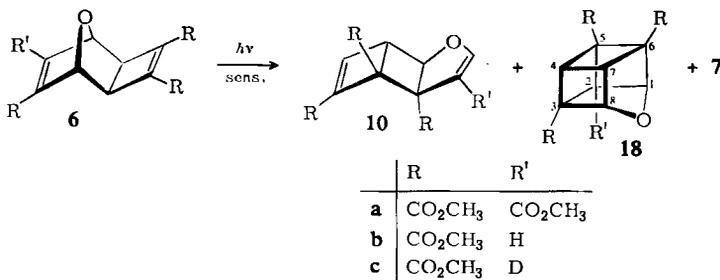
<sup>29)</sup> Wir haben nicht versucht, das zu **8a** korrespondierende **9** zu identifizieren. — Die Fragmentierung von **10b** zu **8b**, **9** ist nicht bewiesen, aus Analogiegründen zur  $\alpha$ -Reihe jedoch wahrscheinlich; es ist denkbar, daß geringe Anteile des Furanmonoesters wegen seiner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

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

Lösungsmittel (60 ccm)	Wellenlänge (nm)	<b>6a</b> (%)	<b>8a</b> (%)	<b>10a</b> (%)	<b>13a</b> (%)
CH <sub>3</sub> CN	> 230	15	15	5	—
CH <sub>3</sub> 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. CCl<sub>4</sub> 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<sup>2,5</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>4,7</sup>]nonans<sup>30</sup>.



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

<sup>30</sup> Die Synthesen von einigen 9-Phospha-homo-kubanen<sup>31</sup> und des permethylierten 9.10-Dioxa-bis-homo-kubans<sup>32</sup> sind unlängst publiziert worden.

<sup>31</sup> 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).

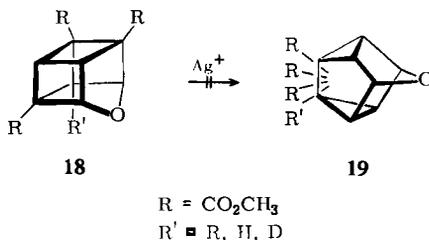
<sup>32</sup> R. Criegee und R. Rucktäschel, Chem. Ber. **103**, 50 (1970).

Resonanzfrequenzen der vier (in **18a, c**) bzw. fünf (in **18b**) Ringprotonen soweit verschieden, daß — in Kombination mit Entkopplungsexperimenten<sup>33)</sup> — 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  $\tau$ -Werten auch der nicht zum Äthersauerstoff  $\alpha$ -ständigen Protonen in **18** (Tab. 1) wurden aber an den Grundkörpern<sup>34)</sup> sowie an verschiedenen Derivaten<sup>35)</sup> 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 Cyclobutan<sup>36)</sup> 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<sup>34c)</sup> 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  $\text{Ag}^+$ -Katalyse in valenzisomere Derivate des Typs **19** umzuwandeln. Entsprechende Isomerisierungen sind in jüngster Zeit an einer großen Anzahl analoger pentacyclischer Systeme realisiert worden<sup>38)</sup>. Die Ursache für das Ausbleiben der Reaktion **18**  $\rightarrow$  **19** ist möglicherweise der schon beobachtete<sup>39)</sup>, 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 ermittelt<sup>37)</sup>:



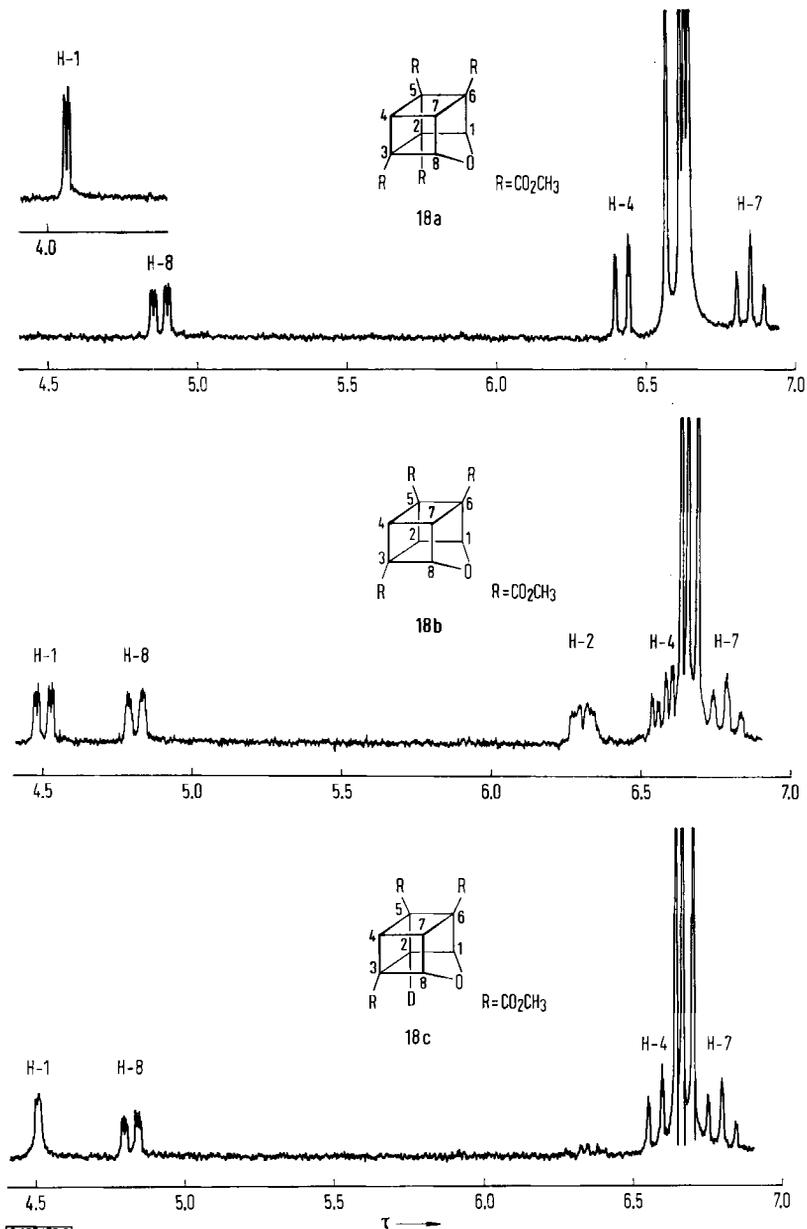
$J_{12} = 2.9$ Hz	$J_{16} = 0.0$ Hz	
$J_{15} = 2.9$ Hz	$J_{19} = 6.8$ Hz	
$J_{24} = 3.0$ Hz	$J_{1\ 10} = 1.0$ Hz	
$J_{23} = 3.0$ Hz	$J_{9\ 10} = 8.5$ Hz	

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.

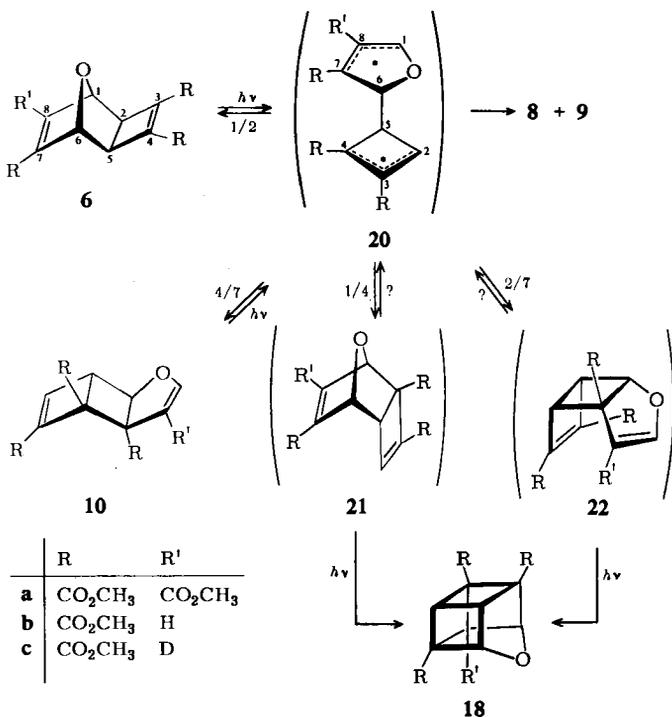
39) L. Cassar, P. E. Eaton und J. Halpern, J. Amer. chem. Soc. **92**, 6366 (1970).

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-



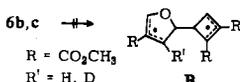
Abbild. 2. NMR-Spektren (100 MHz, in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) von **18a**, **18b** und **18c**

mentellen Daten geforderten *anti*-Anordnung um den mittleren Cyclobutanring und den Substituenten an C-1, C-2, C-3 und C-9<sup>40</sup>). Die aus der Verknüpfung von C-1 und C-4 zu dem Tricyclonadien **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 verwandten<sup>41</sup>), 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**)<sup>3,13</sup>) 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

<sup>40</sup> 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.



<sup>41</sup> 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  $\alpha$ -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.  $[\pi_2s + \pi_2s]$ -Cycloreversionen<sup>5)</sup> 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 ( $\tau$ -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<sup>2.5</sup>]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**<sup>9)</sup> wird in 250 ccm CH<sub>3</sub>CN (Pyrex-Filter) 8 Stdn. bestrahlt. Das aus drei Ansätzen vereinigte Rohprodukt liefert nach Säulenchromatographie (30 g SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/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 CH<sub>3</sub>CN (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 CH<sub>3</sub>CN (Pyrex-Filter) wird 7 Stdn. bestrahlt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand an 60 g in CCl<sub>4</sub> aufgeschlammtem SiO<sub>2</sub> chromatographiert. Das Benzophenon trennt man mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ab; anschließendes Eluieren mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/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 CHCl<sub>3</sub>. Schmp. 235–246° (CHCl<sub>3</sub>, farbloses Pulver).

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

UV (CH<sub>3</sub>CN):  $\lambda_{\max}$  222 nm ( $\epsilon$  13 700).

NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tau$  4.61 (4, s), 6.19 (24, s), 7.21 (4, s).

C<sub>32</sub>H<sub>32</sub>O<sub>18</sub> (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 Synthese<sup>16)</sup> gewonnenem Produkt.

NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\tau$  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 SiO<sub>2</sub> (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Äther (10 : 1)) unverändert.

NMR (CCl<sub>4</sub>): drei Signalgruppen bei  $\tau$  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<sup>+</sup>, 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%).

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>8</sub> (336.3) Ber. C 57.14 H 4.76 Gef. C 56.89 H 5.03

**7-Oxa-tricyclo[4.3.0.0<sup>2.5</sup>]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):  $\lambda_{\max}$  249 nm ( $\epsilon$  6600).

NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tau$  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 (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\tau$  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).

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>9</sub> (352.3) Ber. C 54.54 H 4.55 Gef. C 54.22 H 4.28

**9-Oxa-pentacyclo[4.3.0.0<sup>2.5</sup>.0<sup>3.8</sup>.0<sup>4.7</sup>]nonan-tetracarbonsäure-(2.3.5.6)-tetramethylester (18a)**: Zu dem nach c) bei der Chromatographie erhaltenen Rohprodukt fügt man ca. 2 ccm CCl<sub>4</sub> 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 (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\tau$  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.

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>9</sub> (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<sup>2.5</sup>]nonadien-(3.7)-tricarbonsäure-(3.4.7)-trimethylester (6b)**

a) **Direkte Belichtung** ( $\lambda > 280\text{ nm}$ ) von **6b**: 0.30 g (1.02 mMol) **6b**<sup>9)</sup> werden in 250 ccm CH<sub>3</sub>CN (Pyrex-Filter) 7 Stdn. bestrahlt. Die Säulenchromatographie des Bestrahlungsrohprodukts an 30 g SiO<sub>2</sub> liefert mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ca. 0.02 g (15%) **8b** und ca. 0.02 g (11%) **9**, mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/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** ( $\lambda > 230\text{ nm}$ ) von **6b**: 1.00 g (3.4 mMol) **6b** wird in 250 ccm CH<sub>3</sub>CN (Vycor-Filter) 4.5 Stdn. bestrahlt. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand an 30 g SiO<sub>2</sub> mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> chromatographiert; 1. Fraktion: 0.15 g (35%) **8b**; 2. Fraktion: 0.10 g (17%) **9**. Weiteres Eluieren mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/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 CH<sub>3</sub>CN (Pyrex-Filter) wird 4 Stdn. bestrahlt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird das aus zwei Ansätzen vereinigte Rohprodukt an 90 g in CCl<sub>4</sub> aufgeschlämmtem SiO<sub>2</sub> chromatographiert. Nachdem das Benzophenon mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> abgetrennt worden ist, erhält man mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/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 (CH<sub>3</sub>CN): λ<sub>max</sub> 221 nm (ε 14500).

NMR (CDCl<sub>3</sub>): 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).

C<sub>28</sub>H<sub>28</sub>O<sub>14</sub> (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.<sub>10</sub> 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<sub>max</sub> 235 nm (ε 2840).

NMR (CCl<sub>4</sub>): 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).

C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub> (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<sup>17,18</sup>).

NMR (CDCl<sub>3</sub>): 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<sup>2.5</sup>]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<sub>250nm</sub> 1440 (S), ε<sub>220</sub> 7210.

NMR (CDCl<sub>3</sub>): 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.

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>7</sub> (294.3) Ber. C 57.14 H 4.76 Gef. C 57.10 H 4.50

*9-Oxa-pentacyclo[4.3.0.0<sup>2.5</sup>.0<sup>3.8</sup>.0<sup>4.7</sup>]nonan-tricarbonsäure-(3.5.6)-trimethylester (18b)*: Nach Zugabe von ca. 3 ccm CCl<sub>4</sub> 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<sub>220nm</sub> 450.

NMR<sup>-</sup>(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\tau$  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.

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>7</sub> (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 (CCl<sub>4</sub>):  $\tau$  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<sup>2.5</sup>]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 (CDCl<sub>3</sub>):  $\tau$  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<sup>2.5</sup>.0<sup>3.8</sup>.0<sup>4.7</sup>]nonan-tricarbonsäure-(3.5.6)-trimethylester (18c)*

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

NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\tau$  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 SiO<sub>2</sub> chromatographiert. Durch Elution mit CCl<sub>4</sub> trennt man den Rest des Perchlorbutadiens ab und erhält anschließend mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/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):  $\lambda_{\max}$  242 nm ( $\epsilon$  13300),  $\epsilon_{275 \text{ nm}}$  2760 (S).

NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tau$  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).

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>9</sub> (352.3) Ber. C 54.54 H 4.55 Gef. C 54.30 H 4.80

[125/72]