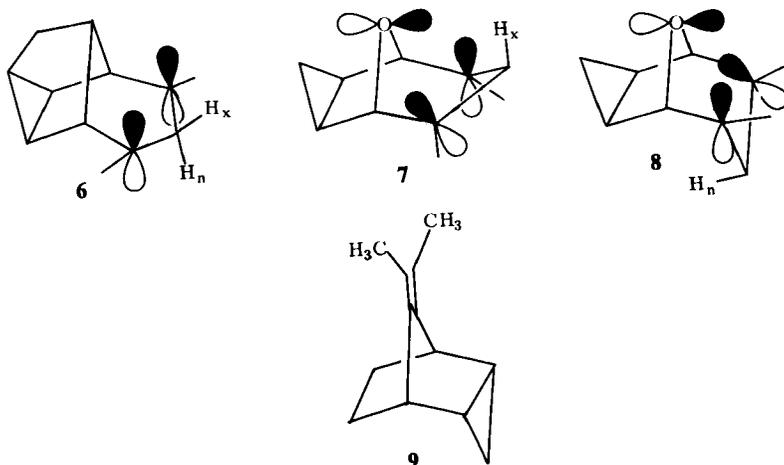
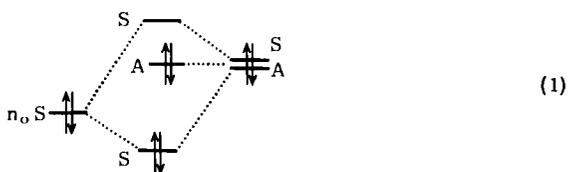




zu einem, wenn auch nur geringen Teil verschwinden. Ein wichtigerer Grund kann in der durch den Sauerstoff stark veränderten Elektronenstruktur des geöffneten Cyclopropane bestehen. In **4** wird die geringe Kompression von 6-H und 9-H<sup>6)</sup> zu der Bildung eines planaren Diradikals **6** Anlaß geben, in dem die beiden Atome H<sub>x</sub> und H<sub>n</sub> gleiche Chancen (aus Überlappungsgründen) für die Wanderung vorfinden.



In einer *exo*-Konformation **7** des aus **2** thermisch gebildeten Diradikals findet nur H<sub>x</sub> günstige Voraussetzungen für eine 1,2-Verschiebung (die Überlappung von H<sub>n</sub> mit den p-Orbitalen ist praktisch gleich Null), in **8** ist es umgekehrt. Deshalb ist es gerechtfertigt zu fragen, ob **8**, welches die beobachtete Stereochemie erklären würde, gegenüber **7** und einer planaren Konformation wie **6** bevorzugt sein könnte. Dies ist tatsächlich der Fall. In **8** sind die A- und S-Kombinationen der Radikal-p-Orbitale nahezu entartet<sup>7)</sup>. Mit dem einsamen Elektronenpaar des Sauerstoffs (Symmetrie S) findet nur in **8**, nicht aber in **7**, eine beträchtliche homokonjugative Wechselwirkung (1) statt (experimentell haben wir ein  $\beta = -0.44$  eV an **9** gemessen<sup>8)</sup>). Dadurch wird Konformation **8** gegenüber **7** stabilisiert, und es wandert bevorzugt H<sub>n</sub>.



Herrn Prof. Dr. H. Prinzbach danke ich für die Förderung dieser Arbeiten und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung.

<sup>6)</sup> M. A. Battiste und M. E. Brennan, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 5857.

<sup>7)</sup> H.-D. Martin, *Chem. Ber.* **107**, 477 (1974).

<sup>8)</sup> E. Heilbronner und H.-D. Martin, *Helv. Chim. Acta* **55**, 1490 (1972).

## Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. Die UV-Spektren wurden mit einem Zeiss RPQ 20 C, die IR-Spektren mit einem PE 457, die NMR-Spektren mit einem Varian A-60 A Spektrometer registriert.

*9-Oxatetracyclo[3.3.1.0<sup>2,4</sup>.0<sup>6,8</sup>]nonan-2,4,6,8-tetracarbonsäure-tetramethylester (2)*: 7-Oxabicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2,3,5,6-tetracarbonsäure-tetramethylester<sup>9)</sup> (1.70 g, 5.20 mmol) in 15 ml Benzol wird mit 100 ml äther. Diazomethanlösung (aus 15.00 g Nitrosomethylharnstoff) versetzt. Nach 2 d wird das Lösungsmittel entfernt. Es bleiben 2.10 g Pyrazolin 1 zurück, das ohne weitere Reinigung für die folgende Umsetzung verwendet wird.

Rohes **1** (300 mg, 0.73 mmol) wird in 300 ml Essigester bei Raumtemp. bestrahlt (Hanau Q 81, Pyrexfilter), bis das UV-Maximum bei 317 nm verschwunden ist. Beim Einengen der Lösung fallen farblose Kristalle an, die aus Petroläther (90–100°C) umkristallisiert werden. Ausb. 240 mg (93%), Schmp. 103–105°C.

IR (KBr): u. a. 1718, 1439, 1364, 1302, 1156, 1002, 990, 886, 875 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): τ = 8.50 (AB-d, *J* = 4.7 Hz, Dreiring), 8.20 (AB-d, *J* = 4.7 Hz, Dreiring), 6.30 (s, OCH<sub>3</sub>), 5.39 (s, Brückenkopf).

C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>9</sub> (354.4) Ber. C 54.24 H 5.12 Gef. C 54.45 H 5.44

*9-Oxatricyclo[3.3.1.0<sup>2,4</sup>]non-6-en-2,4,6,8-tetracarbonsäure-tetramethylester (3a)*: **2** (200 mg, 0.56 mmol) wird 5 h im geschlossenen Gefäß auf 200°C erhitzt. Das Rohprodukt chromatographiert man mit CHCl<sub>3</sub> an SiO<sub>2</sub>. Das nach Abziehen des Lösungsmittels erhaltene Öl kristallisiert nach einigen Tagen. Ausb. 124 mg (62%), Schmp. 97–99°C (aus Petroläther/Essigester, 8:3).

IR (KBr): u. a. 1721, 1642, 1431, 1264, 1009, 987, 818, 786, 736 cm<sup>-1</sup>. — UV (Äthanol): λ<sub>max</sub> (log ε) = 213 nm (3.9). — <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): τ = 8.28 (AB-d, *J* = 4.8 Hz, Dreiring), 8.02 (AB-d, *J* = 4.8 Hz, Dreiring), 6.34 (s, OCH<sub>3</sub>, 3 Protonen), 6.29 (s, OCH<sub>3</sub>, 3 Protonen), 6.19 (s, OCH<sub>3</sub>, 6 Protonen), 6.01 (d, *J* = 4.5 Hz, allylisch), 5.20 (s, Brückenkopf), 5.10 (d, *J* = 1.5 Hz, Brückenkopf), 3.07 (dd, *J* = 4.5 Hz, *J* = 1.5 Hz, olefinisch).

C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>9</sub> (354.4) Ber. C 54.24 H 5.12 Gef. C 53.99 H 5.28

<sup>9)</sup> H. Prinzbach, P. Vogel und W. Auge, *Chimia* **21**, 469 (1967).