

Die Vinyloxiran-Dihydrofuran-Isomerisierung: Mechanismus und präparative Anwendung

Wolfgang Eberbach* und Bernd Burchardt

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.,
Albertstr. 21, D-7800 Freiburg

Eingegangen am 13. Februar 1978

Die thermische Isomerisierung der Vinyloxirane **8–13**, **15** und **17–20** zu den Dihydrofuranen **21–27** wird beschrieben. Je nach Art der Substitution lassen sich die Ringerweiterungsreaktionen bevorzugt in Lösung oder in der Gasphase (Kurzzeitpyrolyse) mit Ausbeuten von 50–95% durchführen. Während **8–13**, **15**, **17** und **19** unabhängig von der Konfiguration des Oxiranrings stereoselektiv zu *cis*-2,3-Dihydrofuranen (**21–23** und **25–27**) umgewandelt werden, führt die Thermolyse des Diesters **18** zu einem 3:2-Gemisch der *cis-trans*-Isomeren **24c** und **24t**. Als Mechanismus der Vinyloxiran-Dihydrofuran-Isomerisierung wird eine zwei- oder mehrstufige Reaktionssequenz über 2-Oxapentadienyl-Dipole als Zwischenstufen vorgeschlagen, wobei der jeweils erste (C/C-Spaltung des Oxiranrings) und letzte Schritt (Cyclisierung des 1,5-Dipols) stereochemisch einheitlich erfolgen (die nur geringe Stereoselektivität bei der Reaktion von **18** wird auf einen erhöhten Diradikalcharakter der geöffneten Spezies zurückgeführt). Im Falle der Diastereomeren-Paare **8/9**, **10/11** und **12/13** ist neben der Umwandlung zu Dihydrofuranen eine vorgelagerte *cis* \rightleftharpoons *trans*-Isomerisierung zu beobachten. Die Aktivierungsparameter der Umwandlungen **12/13** \rightarrow **23** und **15** \rightarrow **26** werden bestimmt und im Zusammenhang mit denen der Grundkörperreaktion diskutiert. Cycloadditionsexperimente mit **8–13** liefern 1:1-Addukte mit vollständiger oder weit überwiegender „Inversion“ der Konfiguration von Aryl- und Vinylrest: *cis(trans)*-Vinyloxirane führen zu 2,5-*trans(cis)*-Dihydro- bzw. Tetrahydrofuranen. Das Dinitril **20** als das thermisch labilste Vinyloxiran in dieser Reihe reagiert mit En-Komponenten nur unter drastischen Bedingungen und in besonders niedrigen Ausbeuten; ebenso wie in den anderen Beispielen fungiert hierbei das intermediäre 6-Elektronensystem ausschließlich als 1,3-Dipol ([4 + 2]-Addition), nicht aber als 1,5-Dipol ([6 + 2]-Addition).

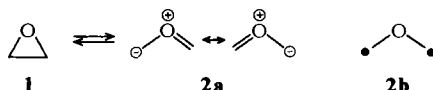
The Vinyloxirane Dihydrofuran Isomerisation: Mechanism and Synthetic Use

The thermal conversion of the vinyloxiranes **8–13**, **15**, and **17–20** to dihydrofurans (**21–27**) is described. Depending on the substitution pattern the ring expansion reactions are performed preferentially in solution or in the gas phase (short-time pyrolysis) with yields in the range of 50 to 95%. Contrasting with the behavior of compounds **8–13**, **15**, **17**, and **19**, which – regardless of the configuration of the oxirane ring – lead stereoselectively to *cis*-2,3-dihydrofurans (**21–23**, **25–27**), thermolysis of the diester **18** gives rise to the formation of a 3:2-mixture of the *cis/trans*-isomers **24c** and **24t**. The mechanism proposed for the vinyloxirane dihydrofuran isomerisation suggests a two or multistep reaction sequence with 2-oxapentadienyl dipoles as intermediates in which the first (C/C-cleavage of the oxirane ring) and the last step (cyclisation of the 1,5-dipole) take place in a stereospecific manner (the low stereoselectivity for the transformation of **18** to **24** may be explained in terms of increased diradical character of the ring-opened species). In the case of the diastereomeric pairs **8/9**, **10/11**, and **12/13** the formation of dihydrofurans is preceded by *cis* \rightleftharpoons *trans* isomerisation. The activation parameters for the transformations **12/13** \rightarrow **23** and

15 → 26 are determined and discussed together with those reported for the reaction of the parent compound. Cycloaddition experiments with 8–13 result in the formation of adducts with complete or nearly complete "inversion" of configuration of the aryl and vinyl substituents: *cis(trans)*-vinyloxiranes react with dipolarophiles to give 2,5-*trans(cis)*-dihydro- and tetrahydrofurans, respectively. Vinyloxirane 20 which is the thermally most labile compound in this series undergoes cycloaddition with ene-components only under forcing conditions and with especially low yields; as well as in the case of the other examples the intermediate 6-electron system behaves exclusively as a 1,3-dipole ([4 + 2]-addition), but not as a 1,5-dipole ([6 + 2]-addition).

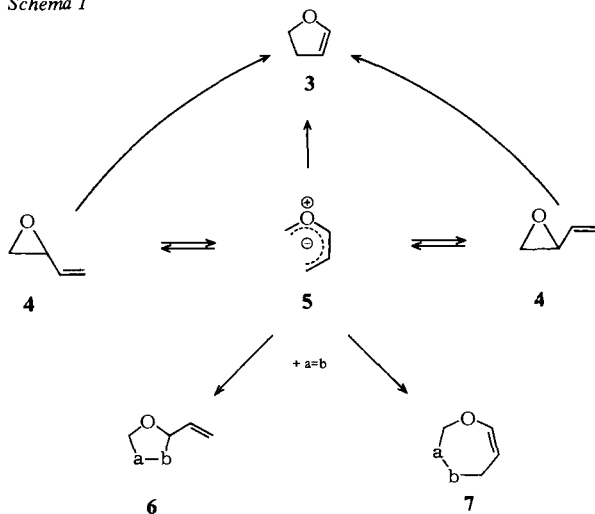
Oxirane nehmen in der präparativen organischen Chemie einen herausragenden Platz ein¹⁾. Neben der klassischen Reaktivität dieser gespannten Verbindungen²⁾, der nucleophilen Öffnung einer C/O-Bindung, ist die C/C-Spaltung jedoch erst in neuerer Zeit für Synthesezwecke eingesetzt worden. Diese „symmetrische“ Öffnung von Ethylenoxiden ist nur im Falle geeignet substituierter Vertreter konkurrierender bzw. einziger Reaktionsweg; die Stammverbindung reagiert sowohl thermisch³⁾ als auch photochemisch^{3b,4)} unter primärer C/O-Spaltung. Von den zahlreichen Arbeitsgruppen, die sich nach ersten ausführlichen Untersuchungen von Ullman⁵⁾ über das Indenonoxid/Pyryliumoxid-Gleichgewicht mit der Frage der C/C-Ringöffnung von Oxiranen beschäftigt haben⁶⁾, hat vor allem Huisgen mit seinen Mitarbeitern an Hand von mechanistischen Arbeiten viel zum Verständnis dieses Reaktionstyps beigetragen⁷⁾. Die Klassifizierung der C/C-Spaltung von Epoxiden (und Ethylenimininen) als pericyclischer 4-Elektronenprozeß⁸⁾ – isoelektronisch mit der Cyclopropylanion/Allylanion-Isomerisierung⁹⁾ – war ein außerordentlich nützliches Konzept, welches hinsichtlich der stereochemischen Konsequenzen in zahlreichen thermischen¹⁰⁾ und photochemischen Reaktionen^{11,12)} bestätigt werden konnte. Die elektronische Struktur der geöffneten Spezies wird heute allgemein nach einem zuerst von Linn formulierten¹³⁾ und später von Hayes präzisierten Vorschlag¹⁴⁾ als Linearkombination der Allylanion-Formel 2a mit dem π -Diradikal 2b beschrieben.

- 1) A. Rosowsky, *Heterocyclic Compounds with Three- and Four-Membered Rings*, Vol. 19, Part 1, S. 1; Wiley-Interscience, New York 1964; W. L. F. Armarego, *Stereochemistry of Heterocyclic Compounds*, Part 2, S. 11, Wiley-Interscience, New York 1977.
- 2) $E_{sp} = 27.3$ kcal/mol (A. S. Pell und G. Pilcher, *Trans. Faraday Soc.* **61**, 71 (1965)).
- 3) ^{3a)} K. H. Mueller und W. D. Walters, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 1458 (1951); S. W. Benson, *J. Chem. Phys.* **40**, 105 (1964). – ^{3b)} Übersicht: S. Braslavsky und J. Heicklen, *Chem. Rev.* **77**, 473 (1977).
- 4) ^{4a)} R. Gomer und W. A. Noyes, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 101 (1950); B. C. Roquette, *J. Phys. Chem.* **70**, 2699 (1966). – ^{4b)} G. W. Griffin und A. Padwa, *Photochemistry of Heterocyclic Compounds*, S. 41, Wiley, New York 1976.
- 5) E. F. Ullman, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 3529 (1963); E. F. Ullman und J. E. Milks, ebenda **86**, 3814 (1964).
- 6) Literaturübersicht: R. M. Kellogg, *Tetrahedron* **32**, 2165 (1976).
- 7) R. Huisgen, *Angew. Chem.* **89**, 589 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 572 (1977), und dort zitierte Literatur.
- 8) R. B. Woodward und R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **81**, 797 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 781 (1969).
- 9) D. H. Hunter, *Isotopes in Organic Chemistry*, Vol. 1, S. 179, Elsevier, Amsterdam 1975.
- 10) ^{10a)} H. Hamberger und R. Huisgen, *J. Chem. Soc. D* **1971**, 1190. – ^{10b)} A. Dahmen, H. Hamberger, R. Huisgen und V. Markowski, ebenda **1971**, 1192. – ^{10c)} V. Markowski und R. Huisgen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 439. – ^{10d)} H. J. H. MacDonald und R. J. Crawford, *Can. J. Chem.* **50**, 428 (1972).
- 11) I. J. Lev, K. Ishikawa, N. S. Bhacca und G. W. Griffin, *J. Org. Chem.* **41**, 2654 (1976); G. A. Lee, ebenda **41**, 2656 (1976); V. Markowski und R. Huisgen, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 4643.
- 12) ^{12a)} W. Eberbach und U. Trostmann, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 3569. – ^{12b)} W. Eberbach und J. C. Carré, ebenda **1976**, 3299.
- 13) W. J. Linn, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 3665 (1965).
- 14) E. F. Hayes und A. K. Q. Siu, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 2090 (1971).



Wir beschäftigen uns seit einiger Zeit mit vinyl- und butadienyl-substituierten Oxiranen und Aziridinen in der Absicht, das präparative Potential dieser Verbindungen zur Synthese höhergliedriger Heterocyclen kennenzulernen und weitere mechanistische Aspekte der pericyclischen Reaktivität von Heterodreiringen zu studieren. In dieser Mitteilung berichten wir ausführlich über Untersuchungen zur Isomerisierung von geometrisch flexiblen Vinyloxiranen zu Dihydrofuranen (Reaktionstyp $4 \rightarrow 3$)¹⁵. Derartige Ring-erweiterungen können prinzipiell als Einstufenprozess im Sinne einer intramolekularen $[2\pi + 2\sigma]$ -Cycloaddition verlaufen oder über Zwischenstufen wie z. B. **5**. In letzterem Falle sollte die Öffnung der zentralen Epoxidbindung mechanistisch unabhängig von der Vinylgruppe sein und analog zu den einfachen Oxiranen unter Beteiligung des freien Elektronenpaares vom Sauerstoff erfolgen. Wie in Schema 1 skizziert kann die dabei entstehende Spezies **5**¹⁶ nun aber nicht nur als 4π -System (1,3-Dipol) reagieren ($5 \rightarrow 4$, $5 \rightarrow 6$), sondern unter Einbeziehung von 6 Elektronen auch als 1,5-Dipol ($5 \rightarrow 3$, $5 \rightarrow 7$).

Schema 1



Als Ausgangsprodukte für unsere Untersuchungen haben wir die Verbindungen **8–13**, **15** und **17–20** gewählt¹⁷, deren spezielle Substitution durch resonanzstabilisierende Gruppen einerseits die C/C-Ringspaltung begünstigen und andererseits die Reaktivität in gezielter Weise beeinflussen sollte.

¹⁵ Teil der geplanten Dissertation von *B. Burchardt*, Univ. Freiburg i. Br.

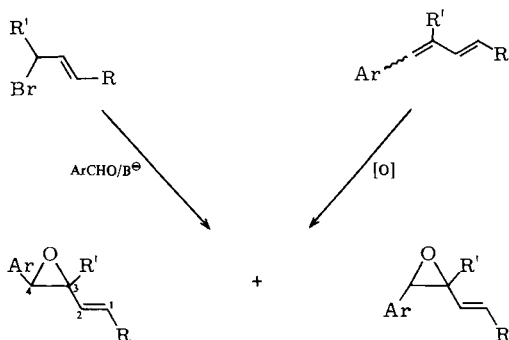
¹⁶ Die ring-geöffneten Formen der Vinyloxirane werden hier und im folgenden als Dipole (also ionisch) mit vollständiger oder partieller Delocalisierung der negativen Ladung formuliert.

¹⁷ Über einige Ergebnisse mit **8–11** haben wir bereits in einer Kurzmitteilung berichtet¹⁸.

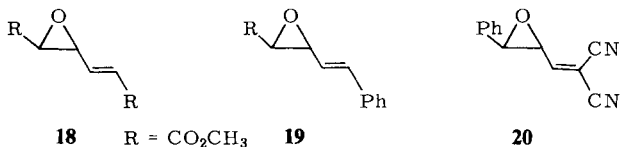
¹⁸ *W. Eberbach* und *B. Burchardt*, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 3887.

Synthese der Vinyloxirane

Aus der Vielzahl der zur Darstellung von vinylsubstituierten Oxiranen in Frage kommenden Synthesewege haben sich die selektive Epoxidierung von 1,3-Dienen und Varianten der *Darzens*-Kondensation besonders bewährt. Nach Vorschriften von *Koppel*¹⁹⁾ haben wir **8** durch Epoxidierung des leicht zugänglichen 4-Phenyl-1(*E*),3(*E*)-butadien-1-carbonsäure-methylesters mit *m*-Chlorperbenzoesäure hergestellt und das – chromatographisch auftrennbare – Gemisch der isomeren Phenylloxirane **8/9** aus 4-Bromcrotonsäure-methylester und Benzaldehyd erhalten²⁰⁾.



	R	R'	Ar	
8	CO ₂ CH ₃	H	Ph	9
10	CO ₂ CH ₃	CH ₃	Ph	11
12	CO ₂ CH ₃	H	<i>p</i> -NO ₂ -C ₆ H ₄	13
(14)	CO ₂ CH ₃	Ph	Ph	15
(16)	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	Ph	17



Die *p*-Nitrophenylverbindungen **12** und **13** lassen sich als 7:3-Gemisch über die *Darzens*-Reaktion gewinnen, wobei eine Trennung der Isomeren auf Grund ihrer unterschiedlichen Löslichkeit in Methanol sehr bequem möglich ist. Von den Diphenylmonoestern **14**, **15** und den Phenyl-diestern **16**, **17** haben wir bislang nur die Isomeren **15** bzw. **17** durch Epoxidierung der entsprechenden Diene hergestellt. Das Vinyloxiran **18** wurde durch Umsetzung von *all-trans*-Muconester mit Trifluorperessigsäure, das Styryloxiran **19** in einer *Darzens*-Reaktion aus Zimtaldehyd und Chloressigester, und das Dinitril **20** durch basenkatalysierte Kondensation von β -Phenylglycidaldehyd mit Malonsäuredinitril gewonnen.

¹⁹⁾ G. A. Koppel, Tetrahedron Lett. **1972**, 1507.

²⁰⁾ B. Burchardt, Diplomarbeit, Univ. Freiburg i. Br. 1974.

Die Konstitution der Vinyloxirane **8–13**, **15** und **17–20** ergibt sich aus den übersichtlichen Synthesewegen und wird durch die physikalischen Daten belegt (exp. Teil). Die stereochemische Zuordnung basiert vor allem auf den $^1\text{H-NMR}$ -Daten (Tab. 1): während die (*E*)-Konfiguration der Vinylgruppe aus den 15–16 Hz betragenden Kopplungskonstanten der olefinischen Protonen abzuleiten ist, läßt sich die Anordnung der Substituenten um den Oxiranring in den Verbindungen **8**, **9**, **12**, **13**, **18**, **19** und **20** eindeutig aus den Kopplungswerten der Ringprotonen bestimmen. Die für **8**, **12**, **18**, **19** und **20** registrierten Werte von 1.6–1.9 Hz sind typisch für derartige *trans*-Kopplungen²¹⁾ und deutlich kleiner als die in den *cis*-Verbindungen **9** und **13** ($J_{3,4} = 4.0$ bzw. 4.2 Hz). Im Falle des trisubstituierten Oxiran-Paares **10/11** kann eine Entscheidung zwischen den Diastereomeren an Hand der τ -Werte getroffen werden, da zur Phenylgruppe *cis*-ständige Substituenten am-Dreiring sich bekanntlich im diamagnetischen Anisotropiebereich des aromatischen Ringes befinden²²⁾: dementsprechend ist das Absorptionssignal der Methylprotonen in **10** gegenüber **11** um 0.42 ppm nach höherem Feld verschoben, das des Vinylprotons 2-H um 0.40 nach tieferem Feld. Unterschiede in gleicher Größenordnung werden erwartungsgemäß auch für die Epoxide **8/9** und **12/13** registriert: bei *cis*-Stellung des Phenylrings sind die τ -Werte für 3-H um 0.29 bzw. 0.40 ppm (**8** (**12**) vs. **9** (**13**)), die von 2-H um jeweils 0.46 ppm (**9** (**13**) vs. **8** (**12**)) höher als bei *trans*-Anordnung.

Tab. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Vinyloxirane **8–13**, **15** und **17–20**

Verb.	1-H	2-H	τ -Werte			Ph	J (Hz)		
			3-H (CH ₃)	4-H	CO ₂ CH ₃		$J_{1,2}$	$J_{2,3}$	$J_{3,4}$
8 ^{a)}	3.90	3.26	6.68	6.28	6.31	2.7	15.0	6.4	1.9
9 ^{b)}	3.93	3.72	6.39	5.82	6.45	2.6–2.8	15.8	7.3	4.0
10 ^{a)}	3.95	3.13	(8.81)	6.10	6.29	2.7	16.0		
11 ^{a)}	4.05	3.53	(8.39)	5.96	6.40	2.7	16.0		
12 ^{c)}	3.78	3.21	6.52	6.06	6.23	1.80/2.55 (AA'BB')	15.5	6.5	1.8
13 ^{c)}	3.81	3.67	6.12	5.60	6.35	1.82/2.52 (AA'BB')	15.9	7.0	4.2
15 ^{a)}	4.03	2.86		5.71	6.29	2.8/2.9	16.0		
17 ^{a)}	4.00	3.12		5.51	6.15	2.5–2.8	16.0		
18 ^{d, e)}	3.76	3.36	6.27	6.55	6.20 6.23		16.0	6.5	1.8
19 ^{d, e)}	3.19	4.17	6.37	6.70	6.25	2.6–2.9	15.4	7.2	1.8
20 ^{d)}		3.03	6.17	5.91		2.4–2.8		8.6	1.6

^{a)} 60 MHz, CCl₄. – ^{b)} 100 MHz, CCl₄. – ^{c)} 180 MHz, CDCl₃. – ^{d)} 60 MHz, CDCl₃. – ^{e)} Bezifferung wie in **8–17**.

Nicht ganz zweifelsfrei ist die für **15** und **17** formulierte *cis*-Stellung von Phenyl- und Vinylgruppe, deren Zuordnung – ohne Kenntnis der Daten der Stereoisomeren – im wesentlichen auf der auch durch die $^1\text{H-NMR}$ -Analyse gestützten Annahme beruht, daß die entsprechenden,

²¹⁾ T. J. Batterham, NMR-Spectra of Simple Heterocycles, S. 365, Wiley-Interscience, New York 1973.

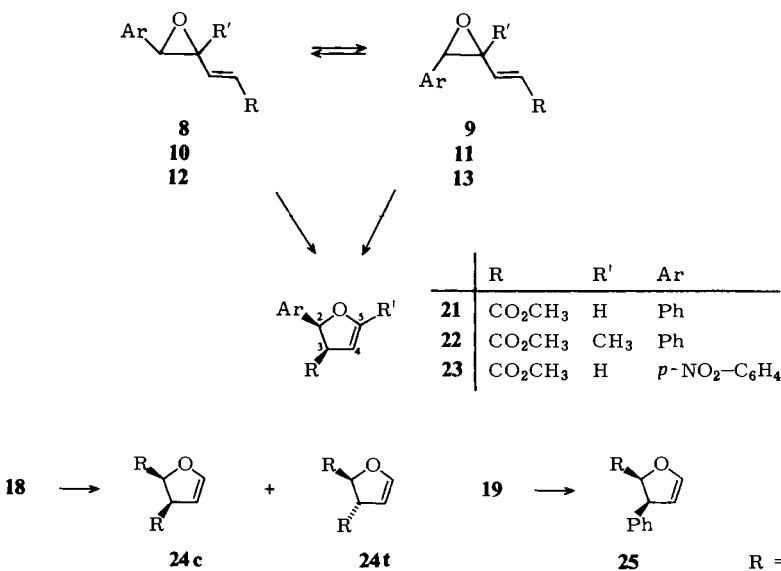
²²⁾ L. M. Jackman und S. Sternhell, Application of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry, S. 227, Pergamon Press, Oxford 1969.

über Kondensationsreaktionen zugänglichen Diene (*E,E*-Konfiguration besitzen (vgl. exp. Teil)²³⁾.

Thermolyse der Vinyloxirane

Die thermische Stabilität der drei Isomerenpaare **8/9**, **10/11** und **12/13** unterscheidet sich nicht gravierend: bei in Lösung durchgeführten Experimenten (in Brombenzol oder Diphenylether) reagieren die Vinyloxirane oberhalb ca. 170°C mit vergleichbarer Geschwindigkeit (Halbwertszeiten in Brombenzol bei 173°C: 11.5, 5.5 und 8.0 h) zu jeweils identischen Isomeren, denen auf Grund ihrer physikalischen Eigenschaften die Konstitution der *cis*-2,3-Dihydrofurane **21**–**23** zugewiesen werden konnte. Neben den Ringweiterungsreaktionen tritt in allen Fällen auch eine *cis* ⇌ *trans*-Isomerisierung der Oxirane auf.

Während die Umwandlung von **12/13** in Brombenzol praktisch quantitativ zu dem Dihydrofuran **23** führt, gewinnen im Falle der Vinyloxirane **8/9** und **10/11** bei fortschreitendem Umsatz Zersetzungsreaktionen (von **21** und **22**) immer stärker an Bedeutung. Zur präparativen Darstellung dieser Dihydrofurane empfiehlt sich deshalb die Technik der Kurzzeitpyrolyse, bei welcher benzolische Lösungen in N₂-Atmosphäre durch ein geheiztes, mit Raschigringen gefülltes Rohr getropft werden; die hierbei erzielten Ausbeuten an **21** und **22** betragen ca. 70% (Tab. 2).



²³⁾ Für die *trans*-Anordnung von Phenyl- und Estergruppe am Oxiranring in **17** spricht zudem das bei relativ niedrigem Feld ($\tau = 6.18$) erscheinende ¹H-NMR-Signal der Ringester-Protonen (die Absorption bei $\tau = 6.37$ dürfte in Analogie zu den entsprechenden Werten der anderen Verbindungen in Tab. 1 der Vinylestergruppe zugeordnet werden); bei *cis*-Anordnung wäre wegen des Anisotropieeffekts des Phenylrings ein deutlich höherer Wert zu erwarten^{22, 24, 25)}.

²⁴⁾ Z. B. V. R. Valente und J. L. Wolfhagen, J. Org. Chem. **31**, 2509 (1966).

²⁵⁾ K. Ishikawa, G. W. Griffin und I. J. Lev, J. Org. Chem. **41**, 3747 (1976).

Tab. 2. Thermolyse der Vinyloxirane **8**–**13**, **15** und **17**–**20**

Verb.	Lösungs- mittel	in Lösung Temp. (°C)	t/2 (Umsatz) (h)	cis/trans- Isomeri- sierung ^{b)}	Kurzzeit ^{a)} Temp. (°C)	Ausb. ^{c)} (%)
8/9	Ph–Br	173	11.5	+	330	70 ^{e)}
10/11	Ph–Br	173	5.5	+	310	70 ^{d)}
12/13	Ph–Br	173	8.0	+	310	80 ^{e)}
15	Ph–H	120	2.3	f)		
17	Ph–H	120	3.0		250	50 ^{d)}
18	Ph–Br	> 200 Zers.			370	70 ^{e)}
19	Ph–Br	> 180 Zers.			350	80 ^{e)}
20	Ph–H	110	1.0		250	50 ^{e)}

^{a)} Apparatur vgl. exp. Teil.

^{b)} ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt; Nachweisgrenze ca. 5%.

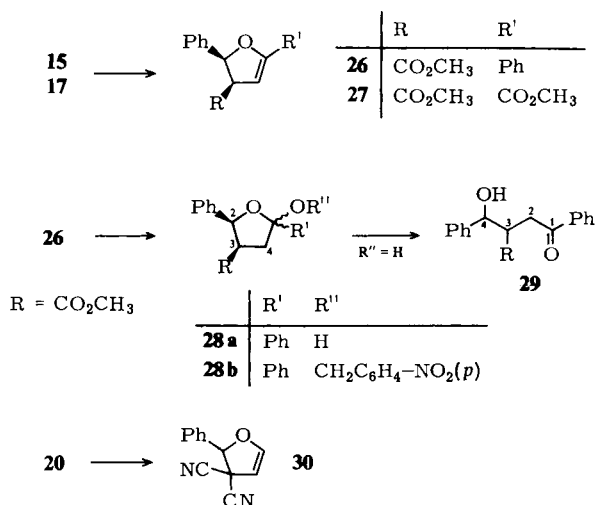
^{c)} An Dihydrofuran.

^{d)} ¹H-NMR-spektroskopisch aus dem Rohpyrolysat bestimmt.

^{e)} Reinprodukt nach Chromatographie bzw. Kristallisation.

^{f)} Hinweise für das Auftreten von ca. 5% **14** (nach 2.5 Halbwertszeiten) ergeben sich aus dem ¹H-NMR-Rohspektrum an Hand von neu auftretenden Signalen bei $\tau = 4.05$ (1-H), 5.56 (4-H) und 6.37 (OCH₃).

Noch vorteilhafter hat sich die Kurzzeitpyrolyse für die beiden disubstituierten Vertreter **18** und **19** erwiesen, die beim Erhitzen in Brombenzol auf ca. 200 bzw. 180 °C auch nach geringem Umsatz nur Zersetzungsprodukte liefern, hingegen unter dynamischen Bedingungen mit 70 bzw. 80% Ausbeute die Ringerweiterung eingehen. Allerdings führt hierbei nur die Reaktion von **19** stereospezifisch zum *cis*-2,3-Dihydrofuran **25**, im Falle des Diesters **18** wird ein 3:2-Gemisch der *cis/trans*-Isomeren (**24c/24t**) erhalten. Wie Kontrollexperimente zeigten, ist das ungünstige Ergebnis der Lösungsmittelthermolysen nicht auf primäre Zersetzungsreaktionen der Ausgangsverbindungen zurückzuführen,



sondern auf die relativ große Instabilität der Dihydrofurane selbst. Die beiden trisubstituierten Vinyloxirane **15** und **17** hingegen können in Benzol oder Brombenzol sehr einheitlich (90–95%) zu den stereochemisch integrierten Ringerweiterungsprodukten **26** und **27** umgewandelt werden; in diesen Fällen ist die Ausbeute bei der Kurzzeitpyrolyse vor allem im Fall von **15** sogar deutlich schlechter (der Grund hierfür dürfte in der bei 250°C geringen Flüchtigkeit der Substrate liegen, wodurch die Kontaktzeit in der Heizzone erhöht und damit Zersetzungsreaktionen gefördert werden).

Trotz der fast quantitativen Umwandlung **15** → **26** (¹H-NMR) ist die Reinisolierung des Dihydrofurans nicht gelungen, da die Vinylethergruppierung in **26** äußerst leicht schon unterhalb von –20°C mit Spuren Wasser unter Bildung des Halbketals **28a** reagiert, welches seinerseits etwas langsamer die Öffnung zu **29** eingeht. Durch Zusatz von *p*-Nitrobenzylalkohol konnte das stabile Ketal **28b** hergestellt und spektroskopisch identifiziert werden (entsprechend wurde auch das Dihydrofuran **22** charakterisiert; vgl. exp. Teil).

Das Dicyanvinylepoxid **20** ist das thermisch labilste Derivat in dieser Reihe und lagert schon oberhalb 80°C langsam zu dem sterisch „unmarkierten“ Dihydrofuran **30** um. Die Ausbeute an dem Isomerisierungsprodukt beträgt stets ca. 50%, unabhängig davon, ob die Reaktion in Lösung oder als Kurzzeitpyrolyse durchgeführt wird; offensichtlich zersetzt sich auch hier das Dihydrofuran in einer Folgereaktion. Diese Annahme wird bestätigt durch eine kinetische Kontrolle des Reaktionsverlaufs, bei der sich für den Zerfall von **20** ein Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung ergibt mit 67 min Halbwertszeit bei 110°C (in CH₃CN) und bei der die Bildungsgeschwindigkeit von **30** jedoch deutlich auf sekundäre Zersetzungsprozesse hindeutet. Eine Änderung des Lösungsmittels bewirkt keine Abweichung von dem generellen Verlauf der Isomerisierung: die in Benzol bei 110°C gemessene Halbwertszeit von 60 min unterscheidet sich nicht signifikant von dem in CH₃CN ermittelten Wert. Innerhalb der ¹H-NMR-Meßgenauigkeit war eine *trans* → *cis*-Umwandlung des Oxirans **20** nicht zu beobachten.

Tab. 3. ¹H-NMR-Daten der Dihydrofurane **21**–**27** und **30**

Verb.	2-H	3-H	τ-Werte				Ar-H	J _{2,3}	J (Hz)		
			4-H	5-H (CH ₃)	CO ₂ CH ₃	J _{3,4}			J _{3,5}	J _{4,5}	
21 ^{a)}	4.33	6.00	5.03	3.38	6.92	2.6–2.8	11.2	2.4	2.0	2.8	
22 ^{a)}	4.28	5.99	5.38	(8.05)	6.90	2.6–2.8	11.0				
23 ^{b)}	4.16	5.80	4.90	3.27	6.77	1.78/2.45 (AA'BB')	10.8	2.3	2.1	2.4	
24c ^{c)}	5.05	6.03	5.08	3.60	6.32 6.40		11.0	2.3	2.4	2.6	
24t ^{c)}	4.81	6.15	5.08	3.72	6.28 6.31		6.0	2.5	2.0	2.9	
25 ^{b)}	4.88	5.65	5.03	3.48	6.91	2.7–2.9	11.0	2.1	2.1	2.3	
26 ^{a)}	4.15	5.80	4.68		6.90	2.3–3.1	10.6	2.6			
27 ^{a)}	4.18	5.88	4.20		6.18 6.88	2.7–2.8	10.9	2.6			
30 ^{b)}	4.10		4.68	3.13		2.5				2.8	

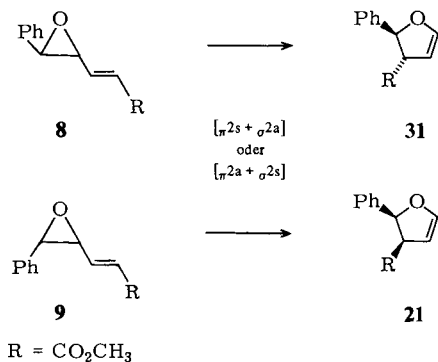
^{a)} 60 MHz, CCl₄. – ^{b)} 60 MHz, CDCl₃. – ^{c)} 90 MHz, CDCl₃.

Die aus **8**–**13**, **15**, **17**–**20** gewonnenen Ringerweiterungsprodukte sind farblose Feststoffe (**23**, **25**, **30**) bzw. viskose Flüssigkeiten (**21**, **22**, **24**, **26**, **27**), deren Reindarstellung (mit Ausnahme von **22** und **26**) auf chromatographischem Wege oder durch Kristallisation gelingt. Für den Strukturbeweis der Dihydrofurane sind neben den üblichen analytischen Daten (exp. Teil) vor allem die $^1\text{H-NMR}$ -Daten maßgebend (Tab. 3), für die die folgende kurze Diskussion am Beispiel des Phenyl-carbonester-Derivats **21** repräsentativ ist: von den Ringprotonen absorbiert das zum Sauerstoff α -ständige Proton 5-H erwartungsgemäß bei niedrigstem Feld ($\tau = 3.38$); die vicinale Kopplung mit 4-H beträgt 2.8 Hz²⁶⁾, die Aufspaltung mit dem Allyl-3-H 2.0 Hz, und auch $J_{2,5}$ ist mit 0.4 Hz noch meßbar. Bei typisch hohem Feld erscheint das Signal für das β -Vinyletherproton 4-H ($\tau = 5.03$)²⁷⁾, für das außer mit 5-H auch Kopplungen mit 3-H (2.4 Hz) und 2-H (0.4 Hz) registriert werden. Die chemische Verschiebung für 2-H und 3-H bei $\tau = 4.33$ bzw. 6.00 ist im Einklang mit dem Bindungstyp und den Substituenteneinflüssen.

Die *cis*-Stellung der 2- und 3-Substituenten in **21** wie auch in **22**, **23**, **24c**, **25**–**27** ist durch zweierlei Befunde belegt: (1) Die Kopplungskonstante zwischen 2-H und 3-H ist mit ungefähr 11 Hz charakteristisch für eine derartige Kopplung in *cis*-2,3-Dihydrofuranen^{28, 29)}; der Wert der entsprechenden *trans*-Kopplung liegt in der Größenordnung von 8 Hz. (2) Das im Bereich um $\tau = 6.85$ auftretende Signal der C-3- bzw. C-2-Methylesterprotonen ist gegenüber der „Normallage“ um 0.5–0.8 ppm nach höherem Feld verschoben; dieser hohe Wert resultiert aus dem diamagnetischen Anisotropieeffekt des Phenylrings, der in derartigen Verbindungen bevorzugt senkrecht zur Ebene des Fünfrings angeordnet ist^{10a, 10b, 28, 29)}.

Mechanismus der Vinyloxiran-Dihydrofuran-Isomerisierung

Alle bisher untersuchten Vinyloxirane lassen sich thermisch unter geeigneten Reaktionsbedingungen in guten bis sehr guten Ausbeuten und auch im präparativen Maßstab in Dihydrofurane überführen. Besonders interessant und für gezielte Synthesen von großem Nutzen ist der Befund, daß unabhängig von der Konfiguration der Substituenten am Oxiranring nur Derivate des *cis*-2,3-Dihydrofurans gebildet werden³⁰⁾ (Ausnahme: **18**). Auf Grund dieser hohen Stereoselektivität scheidet als Mechanismus der Ringerwei-



²⁶⁾ Lit. 22), S. 304.

²⁷⁾ Lit. 22), S. 187.

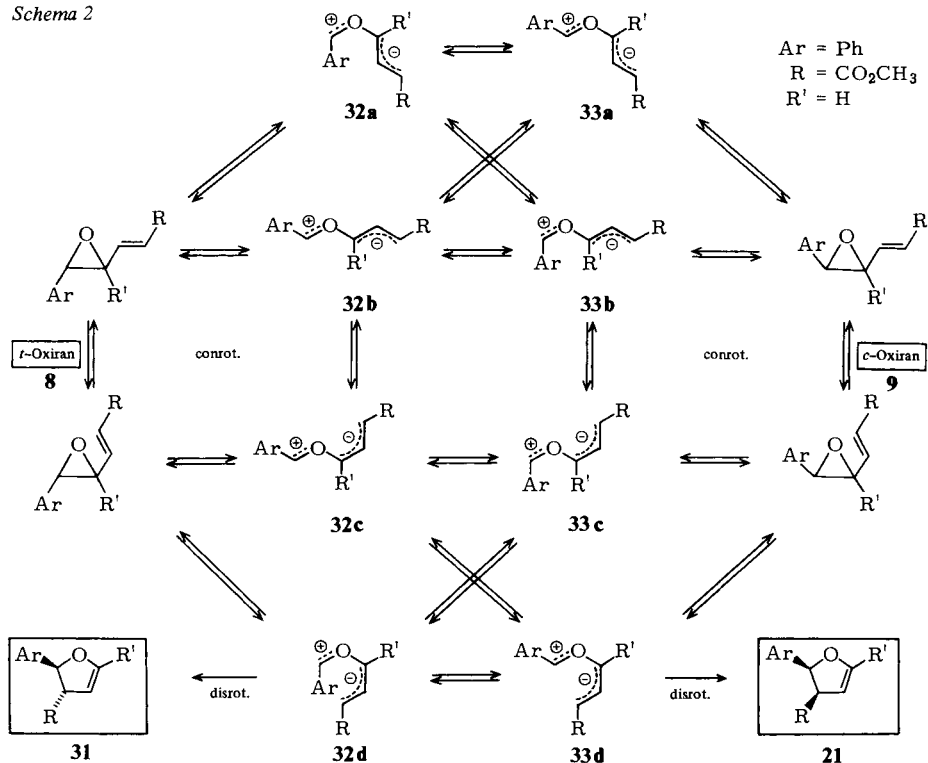
²⁸⁾ Lit. 21), S. 375.

²⁹⁾ P. Scribè, C. R. Acad. Sci. **261**, 160 (1965).

³⁰⁾ Ähnliche Resultate wurden mit einigen phenyl/methyl-substituierten Vinyloxiranen erhalten: J. C. Paladini und J. Chucho, Bull. Soc. Chim. Fr. **1974**, 197.

terungsreaktionen – zumindest als einziger Weg – ein konzertierter Prozeß im Sinne einer 1,3-sigmatropen C-Verschiebung aus, da in diesem Falle die Oxirane mit *cis*-(*trans*)-Anordnung der (*E*)-konfigurierten Vinylgruppe bezüglich eines vicinalen Substituenten stereospezifisch die entsprechenden *cis*-(*trans*)-2,3-Dihydrofurane liefern sollten; d. h. für den Phenyl-carbonester **8** z. B. wäre **31** das erwartete Thermolyseprodukt, für das Diastereomere **9** hingegen das Dihydrofuran **21**. Die ausschließliche Bildung der *cis*-2,3-Dihydrofurane **21** bzw. **22**, **23** und **25–27** sowie die überwiegende Bildung von **24c** ausgehend von **18** ist daher als Hinweis zugunsten einer mehrstufigen Reaktionsfolge zu deuten, bei der die stereochemische Charakteristik der Ausgangsprodukte verlorengeht. In Analogie zu Ergebnissen mit diversen Oxiranen nehmen wir als Primärschritt der Ringerweiterungsreaktionen eine konrotatorische Öffnung der C/C-Ringbindungen an (4π -Prozeß)³¹⁾ unter Bildung von dipolaren Zwischenstufen des Typs **5**, deren Geometrie nicht nur von der Anordnung der Substituenten im Ausgangsprodukt abhängt, sondern auch von der Stellung der Vinylgruppe bezüglich des Dreirings und dem Drehsinn der Rotation.

Schema 2

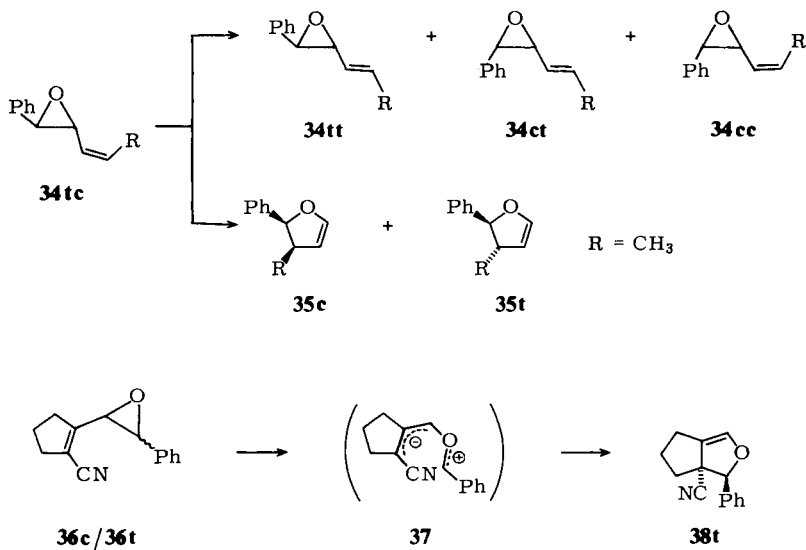


³¹⁾ Thermisch induzierte disrotatorische C/C-Spaltungen in Oxiranen wurden in solchen Fällen beobachtet, in denen für eine Konrotation sterische Restriktionen bestehen^{12b,32,33)}.

³²⁾ E. F. Ullman und J. E. Milks, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 1315 (1962); D. R. Arnold und L. A. Karnischky, ebenda **92**, 1404 (1970); D. R. Arnold und Y. C. Chang, *J. Heterocycl. Chem.* **8**, 1097 (1971).

³³⁾ J. W. Lown und K. Matsumoto, *Can. J. Chem.* **49**, 3443 (1971).

Insgesamt können acht Ylid-Strukturen formuliert werden (vgl. dazu das für **8/9** skizzierte Schema 2), von denen jeweils vier in der *cis*-Form (*exo/exo*: **32b**, **32c** bzw. *endo/endo*: **32a**, **32d**) und in der *trans*-Form (*exo/endo* bzw. *endo/exo*: **33a–d**) vorliegen. Von diesen besitzen jedoch nur **32d** und **33d** die zur Verknüpfung der endständigen C-Atome notwendige *syn*-Konfiguration des Oxa-pentadienyl-Dipols. Entsprechend der theoretischen Voraussage⁸⁾ und im Einklang mit Befunden an isoelektronischen Verbindungen³⁴⁾ sollte die Cyclisierung dieser 6π -Systeme in disrotatorischem Sinne erfolgen, d. h. **32d** in **31** und **33d** in **21** übergehen. Wie Modellbetrachtungen lehren, ist aber für **32d** die für einen pericyclischen Prozeß notwendige ebene Einstellung der Dipole aus geometrischen Gründen sehr erschwert und nur unter drastischen Winkeldeformationen und unter partiellem Verlust der Phenyl-Konjugation möglich. Die Voraussetzungen für einen Ringschluß in **33d** sind hingegen unvergleichlich günstiger, da hierbei die planare Form der Ylide praktisch spannungslos ist und auch die Entfernung zwischen den terminalen C-Atomen mit ca. 2.3 Å für eine Bindungsbildung genügend klein ist. Diese Überlegungen bieten eine Erklärung für die Tatsache, daß die Diastereomeren-Paare **8/9**, **10/11** und **12/13** ebenso wie die übrigen Vinyloxirane **15**, **17–20** bei der Thermolyse jeweils stereochemisch einheitlich bzw. überwiegend (**18**) *cis*-2,3-Dihydrofurane liefern. Carbonyl-Ylide vom Typ **33d** sind hierbei die notwendigen Vorstufen, die entweder direkt aus der *s-cis*-Konformation der *cis*-Isomeren³⁵⁾ gebildet werden können (z. B. **9** → **33d**, vgl. Schema 2) oder nach entsprechenden C/C- und/oder C/O-Rotationen aus den primären Öffnungsprodukten (in Schema 2 sind die Umwandlungsmöglichkeiten **32a** ⇌ **32d** und **33a** ⇌ **33d** aus Platzgründen nicht eingezeichnet).



³⁴⁾ Lit.⁹⁾ S. 188; C. W. Schoppee, *Heterocycles* **5**, 605 (1976).

³⁵⁾ Zur Konformation des unsubstituierten Vinyloxirans (**4**) vgl. R. H. Cox, *J. Org. Chem.* **34**, 4181 (1969).

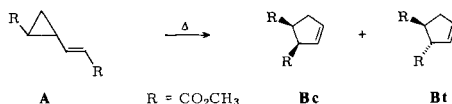
Untersuchungen an Vinyloxiranen mit einer (*Z*)-konfigurierten C=C-Bindung sind erst an zwei Beispielen durchgeführt worden: während *Paladini* und *Chuche*³⁰⁾ fanden, daß **34tc** bei der Thermolyse (226°C) ein Gemisch der geometrischen Isomeren **34tt/34ct/34cc** sowie die *cis*- und *trans*-2,3-Dihydrofurane **35c** und **35t** liefert, verläuft nach Ergebnissen von *Seiler*³⁶⁾ die Ring-erweiterung des Cyclopentenyl-oxirans **36** – wahrscheinlich über den Dipol **37** – zu **38t**; nur im Falle des *cis*-Oxirans ist der Gerüstumlagerung eine *cis* → *trans*-Isomerisierung vorgelagert (weitere Beispiele dieses Typs werden zur Zeit untersucht).

An Hand der in Tab. 2 für die thermische Reaktion der Vinyloxirane zusammengestellten Halbwertszeiten ergibt sich eine in der Reihenfolge **18** > **19** > **8** ≈ **9** ≈ **12** ≈ **13** ≈ **10** ≈ **11** > **17** ≈ **15** > **20** abnehmende Stabilität. Diese Sequenz entspricht unseren mechanistischen Vorstellungen insofern, als die Substituenten die Reaktivität in erwarteter Weise beeinflussen: alle Faktoren, die zur Stabilisierung der intermediären Dipole (Typ **32/33**) beitragen, erhöhen die Labilität der Epoxide. Bemerkenswert ist, daß sich die isomeren phenyl-carbonester-substituierten Vinyloxirane **8** und **19** deutlich in ihrer thermischen Stabilität unterscheiden: so ist z. B. nach einer bei 315°C durchgeführten Kurzzeitpyrolyse **8** zu knapp 70% zum Dihydrofuran **21** umgesetzt, während ausgehend von **19** unter gleichen Bedingungen der Anteil an dem Ringerweiterungsisomeren **25** erst ca. 25% beträgt. Obwohl diese Daten nur eine grob qualitative Interpretation erlauben, ließe sich daraus der Schluß ziehen, daß die Ringöffnung von **19** wegen der schlechteren Voraussetzungen zur Delokalisierung der Ladungen in dem entstehenden Ylid (vgl. z. B. die Grenzform **39** mit der negativen Ladung in α-Position zum Sauerstoff) ungünstiger ist als die von **8** (vgl. **40**). Im Einklang damit erfordert das Dinitril **20** die niedrigste Reaktionstemperatur (Tab. 2), da hierbei in der entstehenden Zwischenstufe **42** sowohl eine Stabilisierung der positiven Ladung als auch eine effektive Delokalisierung der negativen Ladung (auf das vom Sauerstoff am weitesten entfernte C-Atom) möglich ist. Die ungünstigen Verhältnisse zur Resonanzstabilisierung der positiven Ladung bei der Ringöffnung des Vinyloxiran-diesters **18** (vgl. **41a**) erklären ganz entsprechend die besonders hohe Thermostabilität dieser Verbindung. Eine spekulative Deutung für die nur an diesem Beispiel beobachtete Bildung von *cis*- und *trans*-Dihydrofuran-Isomeren (**24c/24t**) beruht auf der Annahme, daß aus den genannten Gründen der Beitrag der diradikalischen Komponente (vgl. **41'a**) in der geöffneten Spezies erhöht und deswegen die Stereoselektivität der Cyclisierung erniedrigt ist³⁷⁾.

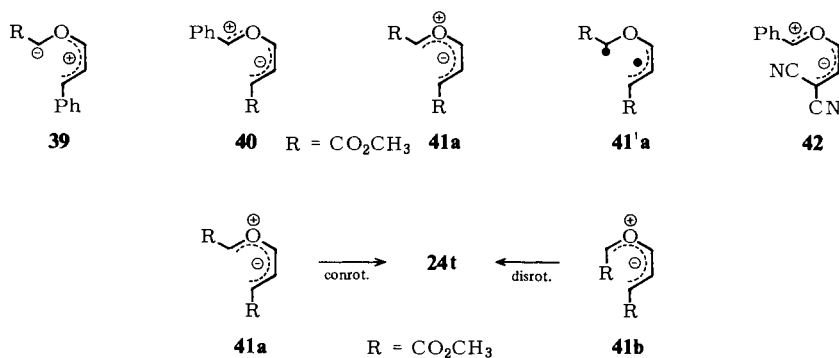
Eine alternative Erklärungsmöglichkeit für die Bildung des *trans*-2,3-Dihydrofurans **24t** ist z. B. die „verbotene“ konrotatorische Cyclisierung von **41a** oder der disrotatorische Ringschluß des *endo/endo*-Ylids **41b**. Obwohl der Raumspruch einer Methyl-estergruppe geringer ist als der eines Arylrestes (vgl. **32d**), ist der letztere Vorschlag jedoch

³⁶⁾ W. Seiler, Teil der geplanten Dissertation, Univ. Freiburg i. Br.

³⁷⁾ Die Ergebnisse mit **18** entsprechen in etwa denen mit dem Vinylcyclopropan **A**, das bei der Thermolyse – wahrscheinlich über ein intermediäres Diradikal – die beiden Cyclopentene **Bc** und **Bt** zu ungefähr gleichen Teilen liefert (*J. R. Neff, R. R. Gruetzmacher und J. E. Nordlander, J. Org. Chem.* **39**, 3814 (1974)).



wenig wahrscheinlich, da im vergleichbaren Falle des Oxirans **19** kein *trans*-Dihydrofuran gebildet wird.



Wie schon kurz angedeutet, treten beim Erhitzen der Vinyloxirane **8/9**, **10/11** und **12/13** neben den Dihydrofuranen auch die jeweiligen geometrischen Isomeren auf. Obwohl diese Umwandlungen etwas schneller sind als die Ringerweiterungsreaktionen, verläuft nur die Thermolyse der *p*-Nitrophenylverbindungen in Lösung genügend sauber, um eine angenäherte Gleichgewichtseinstellung ermitteln zu können: so beträgt das Verhältnis von **12/13** nach zwei Halbwertszeiten bei 200°C ca. 4 : 1.

Zur Untersuchung der *cis/trans*-Isomerisierung der Oxiran-Paare **8/9** und **10/11** haben wir die einzelnen Ausgangsprodukte unter den Bedingungen der Kurzzeitpyrolyse auf eine Temperatur erhitzt, bei welcher die Dihydrofuranbildung unvollständig ist; die Ergebnisse der 275°C-Thermolyse sind in Tab. 4 zusammengestellt.

Tab. 4. Produktzusammensetzung bei der Kurzzeitpyrolyse von **8–11** (275°C, Kontaktzeit ca. 15 s)

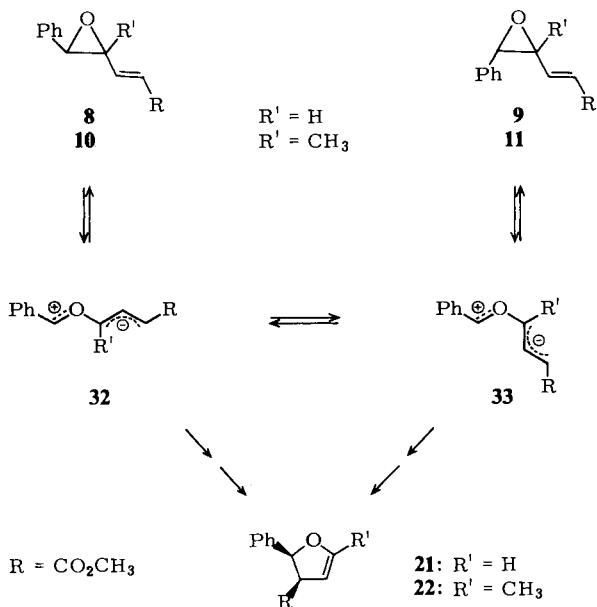
Verb.	Produktzusammensetzung ^{a)}				
	<i>trans</i> -Oxiran 8	10	<i>cis</i> -Oxiran 9	11	Dihydrofuran 21 22
8	58		18		24
9	46		35		19
10		27		15	58
11		19		26	55

^{a)} Relative Durchschnittswerte in %; Gesamtausbeute ca. 70%.

Bei Einsatz des *trans*-Oxirans **8** erhält man ein Gemisch aus 58% Ausgangsprodukt, 18% *cis*-Epoxid sowie 24% Dihydrofuran **21**; im Falle von **9** ist unter gleichen Bedingungen 65% Edukt umgesetzt zu 46% des *trans*-Isomeren und 19% **21**. Es ist plausibel, Ylide des Typs **32/33** auch bei der geometrischen Isomerisierung von Vinyloxiranan als Zwischenstufen anzunehmen. Offensichtlich ist demnach die Recyclisierung – und zwar besonders die zur sterisch günstigen *trans*-Verbindung **8** – eine wichtige Konkurrenzreaktion zur Fünfring-Bildung.

Das Thermolysegemisch der Methylreihe (**10/11**) enthält mit 58 bzw. 55% einen deutlich höheren Anteil an Ringerweiterungsprodukt (**22**). Jedoch tritt auch hierbei

cis/trans-Isomerisierung auf: 15% im Falle von **10** und 19% bei der Reaktion von **11**. Der Vergleich mit dem Paar **8/9** zeigt aber, daß besonders die *cis* → *trans*-Umwandlung hier viel weniger dominant ist. Als Erklärung dafür nehmen wir an, daß in den Methylverbindungen der Energieunterschied zwischen den Isomeren wegen der sterischen Einwirkung der CH₃-Gruppe kleiner ist und damit die für den Phenyl-carbonester offensichtlich günstige Reaktionsfolge **9** → **33** → **32** → **8** zugunsten der Dihydrofuranbildung an Bedeutung verliert.



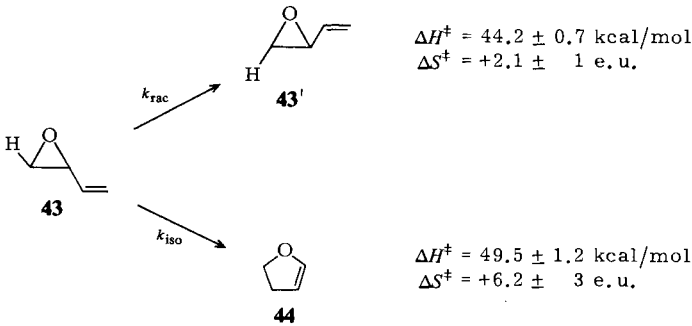
Zur Bestimmung der Aktivierungsparameter der Vinyloxiran-Dihydrofuran-Isomerisierung haben sich die Umwandlungen **12(13)** → **23** und **15** → **26** wegen ihres auch in Lösung einheitlichen Verlaufs als besonders vorteilhaft erwiesen. Die in Tab. 5 zusammengestellten Werte wurden aus den ¹H-NMR- bzw. UV-spektrometrisch in einem Temperaturbereich von 50 bzw. 30°C erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten bestimmt (vgl. exp. Teil).

Tab. 5. Aktivierungsparameter der Vinyloxiran-Dihydrofuran-Isomerisierungen
12(13) → **23** und **15** → **26**

Reaktion	ΔH^\ddagger (kcal/mol)	ΔS^\ddagger (e. u.)	$\Delta G_{150^\circ\text{C}}^\ddagger$ (kcal/mol)	k_{rel} (150°C)
12(13) → 23 ^{a)}	28.7 ± 1.0	-16 ± 2	35.4 ± 1.7	1
15 → 26 ^{b)}	27.7 ± 1.2	-7.4 ± 3	30.8 ± 2.5	300
15 → 26 ^{c)}	27.9 ± 0.2	-7.7 ± 0.5	31.2 ± 0.4	

^{a)} In Pentadeuterobrombenzol. — ^{b)} In Acetonitril. — ^{c)} In 2,2,4-Trimethylpentan.

Obwohl sich die Geschwindigkeitskonstanten der beiden Reaktionen bei z. B. 150°C um den Faktor 300 unterscheiden, stimmen die Aktivierungsenthalpien im Rahmen der Fehlergrenze überein (wie am Beispiel der Umwandlung **20** → **30** schon konstatiert, spielt das Lösungsmittel für die Gesamt-Kinetik der Dihydrofuran-Bildung keine gravierende Rolle: der Wert der Isomerisierung **15** → **26** in Acetonitril differiert nicht von dem in Trimethylpentan). Große Bedeutung besitzen offensichtlich die Aktivierungsentropien, die sich um knapp 10 e. u. unterscheiden und beide negativ sind. Der gewichtige Einfluß von Substituenten auf die kinetischen Daten der Dihydrofuran-Bildung wird im Vergleich mit den von Crawford kürzlich publizierten Werten für die Gasphasenthermo-lyse des unsubstituierten Vinyloxirans erkennbar³⁸⁾.



Bei diesen Untersuchungen wurde gefunden, daß die Aktivierungsenthalpie der Racemisierung (**43** → **43'**) um ca. 5 kcal/mol niedriger ist als die der Isomerisierung (**43** → **44**) und daß die Aktivierungsentropie jeweils positiv ist. Eine Gegenüberstellung der experimentellen Werte läßt nur den – qualitativen und trivialen – Schluß zu, daß die Substituenten in **12(13)** und **15** (also Phenyl- und Estergruppen) die Aktivierungsschwelle der Umwandlungen erniedrigen. Weiterhin dürfte aber der für die Vinyloxiran-Dihydrofuran-Isomerisierung diskutierte Mehrstufen-Mechanismus aus zwei Gründen eine zusätzliche Stütze erfahren: (1) Die Ringöffnung des unsubstituierten Vinyloxirans erfordert eine geringere Energie als die Ringerweiterung. Ganz entsprechend haben auch wir gefunden, daß im Falle der substituierten Vertreter die Reaktionsgeschwindigkeit der *cis/trans*-Isomerisierung bzw. der Cycloaddition (s. u.) deutlich größer ist als die der Umwandlung zum Dihydrofuran. (2) Die für die drei Beispiele gemessenen Aktivierungsentropien sind gerade wegen ihrer Inkonsistenz nur mit einer komplexen Reaktionssequenz (vgl. Schema 2) zu verstehen, bei der die Werte der einzelnen Schritte schwer abgeschätzt werden können. Aus dem gleichen Grund erscheint auch eine Aufschlüsselung der individuellen Beiträge der Aryl- und Estergruppen auf die Aktivierungsenthalpie der Umwandlungen **12(13)** → **23** und **15** → **26** wenig sinnvoll.

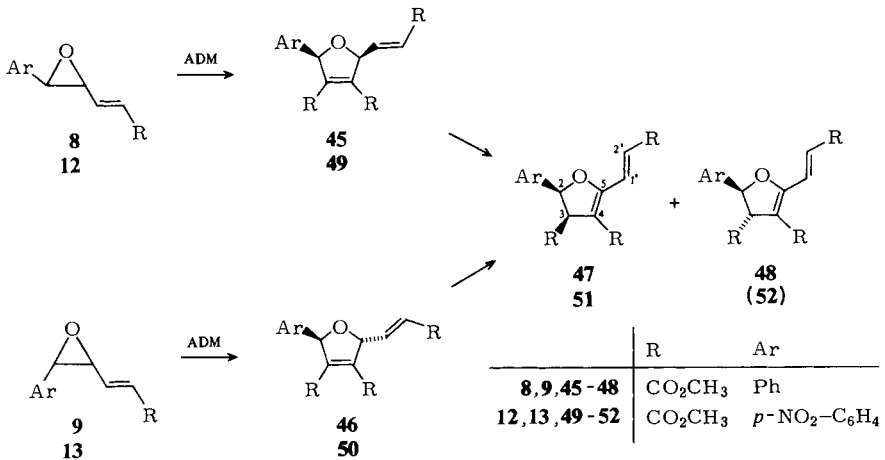
Cycloadditionen

Zur weiteren Bestätigung des für die Vinyloxiran-Dihydrofuran-Isomerisierung vorgeschlagenen Mechanismus haben wir versucht, die dipolaren Zwischenstufen mit ge-

³⁸⁾ R. J. Crawford, S. B. Lutener und R. D. Cockcroft, Can. J. Chem. **54**, 3364 (1976).

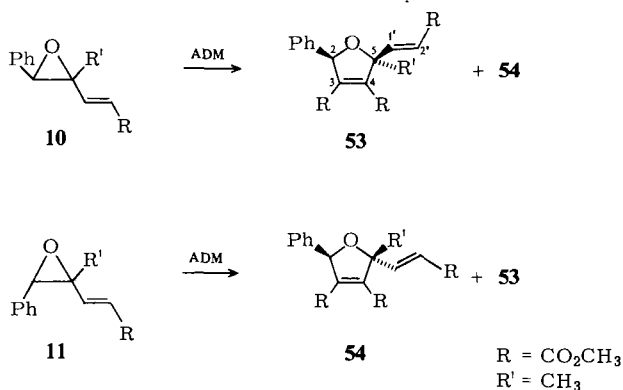
eigneten Reaktionspartnern abzufangen. Hierbei interessierte vor allem auch die Frage, ob die relative Geschwindigkeit einer möglichen bimolekularen Reaktion größer ist als die der Äquilibration der Ylid-Isomeren (Schema 2), da in diesem Fall an Hand der Stereochemie auf den Modus der einleitenden Oxiranring-Öffnungen geschlossen werden könnte.

Bei der Umsetzung der Phenyl-carbonester **8** oder **9** mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester (ADM) in Brombenzol ist nach 1 h bei 170°C kein Ausgangsprodukt mehr vorhanden. Nach der säulenchromatographischen Auftrennung des Rohgemisches isoliert man neben ADM-Oligomeren und nicht identifiziertem höhermolekularem Material jeweils eine Fraktion, die die 1:1-Addukte **45** und **46** in einer Ausbeute von 15 bzw. 25% enthält. Beide Verbindungen liegen im Gemisch mit geringen Anteilen der isomeren Diene **47** und **48** vor. Wie die ¹H-NMR-spektroskopische Kontrolle des Reaktionsverlaufs zeigt, sind **47/48** Folgeprodukte, die unter den Aufarbeitungsbedingungen aus den Primäraddukten **45** und **46** gebildet werden. Insbesondere bei der Schichtchromatographie erfolgt die Allylverschiebung der Wasserstoffe von C-5 an C-3 in starkem, wenngleich nicht immer reproduzierbarem Ausmaß. Im Rahmen der analytischen Genauigkeit (ca. 5%) sind **45–48** die einzigen bei der Umsetzung mit ADM erhaltenen 1:1-Additionsverbindungen. Die relativ schlechte Ausbeute von maximal 25% ist hierbei auf partielle Zersetzung schon unter den Reaktionsbedingungen zurückzuführen.

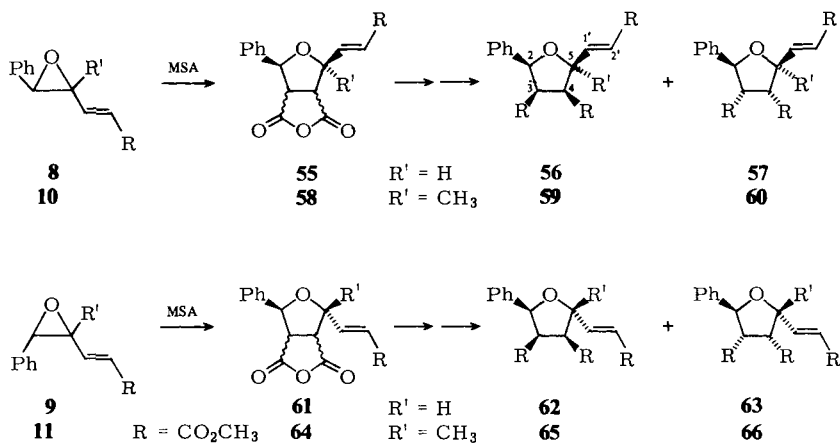


Die *p*-Nitrophenyl-Verbindungen **12**, **13** reagieren mit ADM bei 150°C (2 h) analog zu den stereochemisch einheitlichen Addukten **49** bzw. **50**, von denen **49** bei der chromatographischen Reinigung leicht zu dem 1,3-Dien **51** isomerisiert (**52** war hierbei nicht nachzuweisen).

Bei Einsatz der Phenyl-methyl-oxirane **10**, **11** ist eine derartige Doppelbindungsverschiebung in den Primäraddukten ausgeschlossen. In der Tat liefert die Umsetzung dieser Vinyloxirane mit ADM (150°C, 8 h) die stabilen Triester **53** und **54** als Hauptkomponenten (isolierte Ausbeuten ca. 30 bzw. 40%) zusammen mit geringen Anteilen (3–8%) der jeweiligen isomeren 1:1-Addukte.



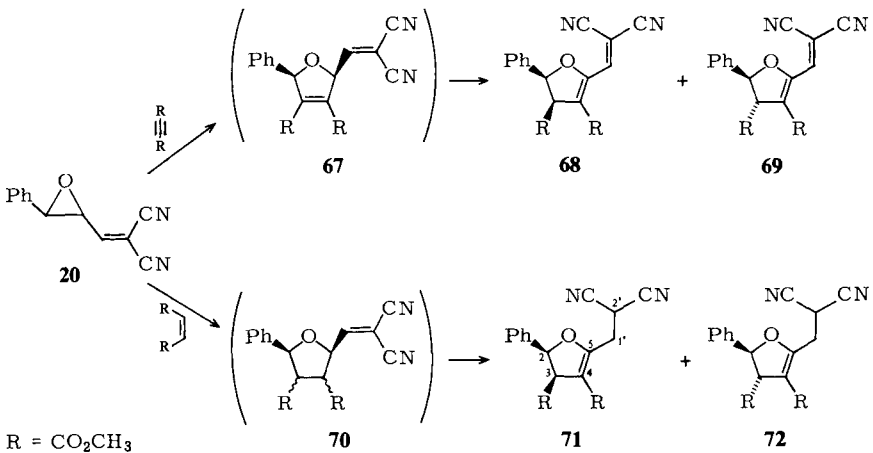
Mit Maleinsäureanhydrid (MSA) wurden Additionen an die Isomerenpaare **8/9** und **10/11** durchgeführt. Hierbei bilden sich die Tetrahydrofuran-Derivate **55/58** bzw. **61/64** mit bezüglich der C-2- und C-5-Zentren wiederum sterisch einheitlicher Anordnung. Da in allen Fällen jedoch Gemische von Isomeren mit *exo*- bzw. *endo*-ständigem Anhydridring isoliert werden und deren Auftrennung meist große Schwierigkeiten bereitet, wurde die Produktanalyse über die Triester **56, 57, 59, 60** und **62, 63, 65, 66** vorgenommen. Die im Verhältnis ca. 7:3 bevorzugte Bildung der *endo*-Isomeren bei der Addition von MSA an **8/10** ist typisch für 1,3-dipolare Additionen³⁹⁾ und läßt sich auf sekundäre Orbitaleffekte zurückführen⁴⁰⁾. Im Einklang damit werden ausgehend von **9/11** (*exo/endo*-Ylid als Zwischenstufe! (s. o.)) die Isomerenpaare **62/63** bzw. **65/66** (Phenyl- und Vinylgruppe *trans*-ständig) in etwa gleichem Verhältnis erhalten.



³⁹⁾ Z. B. R. Huisgen, J. Org. Chem. **33**, 2291 (1968).

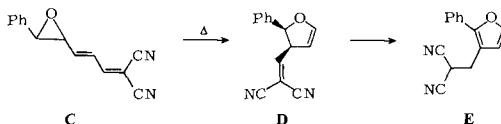
⁴⁰⁾ K. N. Houk, J. Sims, C. R. Watts and L. J. Luskus, J. Am. Chem. Soc. **95**, 7301 (1973); W. Eberbach und J. C. Carré, Tetrahedron Lett. **1976**, 3303.

Die Dicyanverbindung **20** als das thermolabilste Vinyloxiran bildet beim Erhitzen mit diversen En-Komponenten (ADM, MSA, *N*-Phenylmaleinimid, Maleinsäure-dimethylester) auf 110°C in Gegenwart oder Abwesenheit eines Lösungsmittels sehr komplexe Gemische, aus denen chromatographisch außer geringen Anteilen des Dihydrofurans **30** nur höhermolekulares Material isoliert werden konnte. Erst bei Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 130°C ließen sich beim Erhitzen von **20** in ADM oder Maleinester nach sorgfältiger Aufarbeitung neben **30** die 1:1-Addukte **68/69** und **71/72** in Ausbeuten von 7 bzw. 16% gewinnen. In diesen Fällen ist offensichtlich nicht nur das 2,5-Dihydrofuransystem **67** für eine Isolierung zu instabil, sondern auch das Tetrahydrofuran-Derivat **70**, welches in einer zweifachen – wahrscheinlich katalysierten – 1,3-H-Verschiebung zu den 2,3-Dihydrofuranen **71** und **72** isomerisiert⁴¹⁾.



Die Konstitutionszuordnung der nach den üblichen analytischen Methoden charakterisierten Additionsverbindungen **45**–**54**, **56**, **57**, **59**, **60**, **62**, **63**, **68**, **69**, **71** und **72** (vgl. exp. Teil) basiert ganz wesentlich auf den ¹H-NMR-Daten (Tab. 6). Für die spätere Diskussion von besonderer Bedeutung ist hierbei die Stereochemie der Zentren C-2 und C-5, an welchen der Angriff der En-Komponenten erfolgte. Im Falle der ADM-Addukte **45**, **46** und **49**, **50** ist die Stellung der Aryl- bzw. der Vinylgruppe an Hand der Homoallylkopplung $J_{2,5}$ sehr einfach zu bestimmen: die Werte von 4,8 Hz für **45**, **49** und von 6,2 bzw. 6,1 Hz für **46**, **50** sind im Einklang mit Untersuchungen an zahlreichen anderen 2,5-Dihydrofuranen, bei denen Kopplungen in ähnlicher Größenordnung gefunden wurden und bei denen auch stets $J_{2,5}(cis) < J_{2,5}(trans)$ ist⁴³⁾. Obwohl für **53**, **54** entsprechende

⁴¹⁾ Eine ähnliche Doppelbindungsverschiebung haben wir bei der Thermolyse von **C** beobachtet; das primäre Isomerisierungsprodukt **D** geht dabei in das Furanderivat **E** über⁴²⁾.



⁴²⁾ W. Eberbach und U. Trostmann, noch nicht publiziert.

⁴³⁾ M. Barfield, R. J. Spear und S. Sternhell, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 5160 (1975); H. Günther, *Chem. Rev.* **77**, 599 (1977).

Tab. 6. ¹H-NMR-Daten der Additionsverbindungen

Verb.	τ-Werte							CO ₂ CH ₃	Ph	J (Hz)					
	2-H	3-H	4-H	5-H (CH ₃)	1'-H	2'-H				J _{2,3}	J _{2,5}	J _{3,4}	J _{4,5}	J _{1,2'}	J _{2,1,5}
45 ^{a)}	3.96			4.31	2.87	3.89	2.5-2.8	6.18/6.27/6.37			4.8		15.8	1.7	5.2
46 ^{a)}	3.86			4.10	2.98	3.76	2.5-2.8	6.21/6.27/6.37			6.2		15.7	1.5	4.8
47 ^{b)}	4.15	5.73			2.11	3.47	2.5-2.8	6.18/6.22/6.86	11				16		
48 ^{b)}	4.32	5.98			2.15	3.47	2.5-2.8	6.18(3)/6.22(6)	7				16		
49 ^{a,c)}	3.95			4.30	2.97	3.98	1.9/2.6				4.8		15.9	1.7	5.0
50 ^{a)}	3.80			4.09	3.04	3.79	1.82/2.51	6.17/6.25/6.34			6.1		15.9	1.5	5.0
51 ^{d)}	3.99	5.45		(8.40)	1.93	3.42	1.75/2.50	6.23(6)/6.78(3)	11.0				16.0		
53 ^{b)}	4.03			(8.26)	2.80	4.02	2.6-2.8	6.17/6.32/6.43					15.9		
54 ^{b)}	4.05				2.98	3.83	2.7	6.18/6.29/6.42					15.7		
56 ^{a)}	4.75	6.41	6.16	4.99	2.58	3.79	2.5-2.7	6.22/6.32/6.74			5.8	7.5	15.7	1.6	7.0
57 ^{a)}	4.68	6.64	6.78	4.97	2.86	3.70	2.5-2.8	6.22/6.25/6.27			6.4	9.6	15.6	1.5	4.6
59 ^{a)}	4.66	6.43	6.49	(8.32)	2.52	3.72	2.5-2.7	6.22/6.29/6.75			5.0	7.4	15.8		
60 ^{a)}	4.43	6.65	6.57	(8.55)	2.83	3.91	2.4-2.7	6.24(6)/6.37(3)			9.3	9.0	15.7		
62 ^{a)}	4.63	6.35	6.73	4.53	2.82	3.75	2.5-2.8	6.24/6.26/6.80			5.5	6.8	15.9	1.7	4.5
63 ^{a)}	4.30	6.59	~6.2	4.86	3.00	3.77	2.5-2.8	6.27/6.31/6.33			8.6	7.4	15.5	1.7	4.4
65 ^{a)}	4.82	6.47	6.53	(8.25)	2.78	3.84	2.4-2.8	6.25(6)/6.75(3)			4.8	7.9	15.7		
66 ^{a)}	4.43	6.46	6.41	(8.36)	2.90	3.80	2.4-2.8	6.25/6.32/6.36			7.5	7.6	15.6		
68 ^{d)}	3.93	5.60			1.63		2.65-2.75	6.22/6.80			11.0				
69 ^{d)}	4.03	5.77			1.70		2.6-2.7	6.17/6.22			7.0				
71 ^{e)}	4.04	5.72			6.46 ^{f)}	5.61	2.55-2.75	6.25/6.81			11.0				
72 ^{e)}	4.24	5.86			6.36 ^{f)}	5.67	2.55-2.75	6.20/6.24			7.1				
					6.55 ^{f)}								8.1/ 7.3 ^{g)}		
													8.2/ 7.1 ^{g)}		

^{a)} 180 MHz, CDCl₃.^{b)} 60 MHz, CCl₄.^{c)} Werte dem Rohspektrum entnommen.^{d)} 60 MHz, CDCl₃.^{e)} 360 MHz, CDCl₃; Werte den Spektren von Gemischen 71/72 entnommen; J_{1,a,1,b} = 14.4 bzw. 14.7 Hz.^{f)} τ_{1-a,H}/τ_{1-b,H}.^{g)} J_{2',1,a}/J_{2',1,b}.

Informationen fehlen, ist aus Analogiegründen auch bei diesen die formulierte Geometrie sehr wahrscheinlich. Hinweise zugunsten dieser Zuordnung ergeben sich zudem aus der Beobachtung, daß die Absorption der C-5-Methylprotonen in **54** um 0.14 ppm nach tieferem Feld verschoben ist. Diese Differenz wird zurückgeführt auf den im 2,5-Dihydrofuran- (und auch im Tetrahydrofuran-) System offensichtlich generellen Befund, daß ein Arylrest an C-2 einen zwar kleinen aber meßbaren paramagnetischen Anisotropieeffekt auf Wasserstoffe in der C-5- und C-1'-Position ausübt (Ausnahme: Methylprotonen in **59/66**). Anscheinend ist die zum Fünfring senkrechte Einstellung des aromatischen Ringes nicht nur in 2,3-Dihydro-^{10a, b, 29)} und Tetrahydrofuranen Vorzugskonformation, sondern auch in dem starren und praktisch planaren 2,5-Dihydrofuran. Die Unterschiede bei den *cis/trans*-Isomeren **45/46** und **49/50** betragen für 5-H jeweils 0.21 ppm.

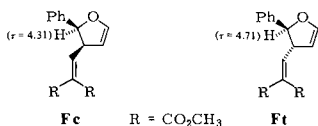
In den durch 1,3-H-Verschiebung entstandenen konjugierten Dienen **47/48**, **51/52** und **68/69** läßt sich ebenso wie für **71**, **72** die sterische Zuordnung an Hand der schon für die 2,3-Dihydrofurane **21** – **27** diskutierten Kriterien treffen: die *cis*-Stellung der Ester- und Phenylreste in **47**, **51**, **68** und **71** ergibt sich einerseits aus der Kopplungskonstanten $J_{2,3}$, die mit 11.0 Hz stets um ca. 4 Hz größer ist als in den *trans*-Verbindungen, und andererseits aus den charakteristisch hohen τ -Werten für die C-3-Esterprotonen ($\tau = 6.86, 6.78, 6.80, 6.81$).

An Hand dieses letzteren Befundes ist auch in den Tetrahydrofuran-Derivaten **56**, **57**, **59**, **60** und **62**, **63**, **65**, **66** die Anordnung der Substituenten an C-2 und C-3 festgelegt; zusammen mit der durch Maleinsäureanhydrid als En-Komponente bestimmten *cis*-Beziehung der C-3/C-4-Estergruppen (eine spätere Epimerisierung kann ausgeschlossen werden) liegt damit die Stereochemie für C-2, C-3 und C-4 eindeutig fest. Wegen der bekannten Flexibilität des Tetrahydrofuran-Gerüsts kommt den Kopplungsparametern in den Addukten nur begrenzte Aussagekraft zu ⁴⁴⁾. Ein Vergleich der vicinalen Konstanten $J_{2,3}$ und $J_{4,5}$ zeigt indes, daß die *trans*-Kopplung mit einer Ausnahme (**56**) stets etwas größer ist als der *cis*-Wert. Dennoch ist die Variationsbreite der Parameter so groß (z. B. $J_{3,4}$ (*cis*): 6.8 – 9.6 Hz!), daß eine überzeugende Festlegung der Geometrie an C-5 in den Addukten **56**, **57**, **62** und **63** auf diesem Wege nicht möglich ist.

Hinsichtlich der chemischen Verschiebungen jedoch lassen sich aus den diversen, zum Teil unübersichtlichen Substituenteneinflüssen (die Estergruppe z. B. ist entgegen den Verhältnissen im Vierring im Falle von Di- und Tetrahydrofuranen keine geeignete Sonde zur sterischen Zuordnung benachbarter Zentren ²²⁾) die folgenden zur Konfigurationsbestimmung an C-5 heranziehen: (1) Wie schon erwähnt, wirkt die C-2-Phenylgruppe auf 5-H(CH₃) und 1'-H bei *cis*-Anordnung entschirmend: es werden Differenzen bis zu 0.44 ppm gemessen. (2) Ähnlich der durch einen *cis*-Arylring in 2-Stellung verursachten Hochfeldverschiebung des 3-H-Signals übt die 5-Vinylgruppe auf 4-H einen abschirmenden Effekt von bis zu 0.56 ppm aus ⁴⁵⁾. (3) Bei den Methylverbindungen **59**, **60**, **65** und **66** resultieren die Unterschiede in den τ -Werten von 4-H u. a. auch aus dem Einfluß der CH₃-Gruppen selbst: im Einklang mit Vergleichsdaten ⁴⁶⁾ wird bei

⁴⁴⁾ Z. B. Lit. ^{10a, 10b)}.

⁴⁵⁾ In den 2-Phenyl-3-vinyl-2,3-dihydrofuranen **Fc** und **Ft** beträgt $\Delta\delta_{2-H} = 0.40$ ppm ^{12a)}.



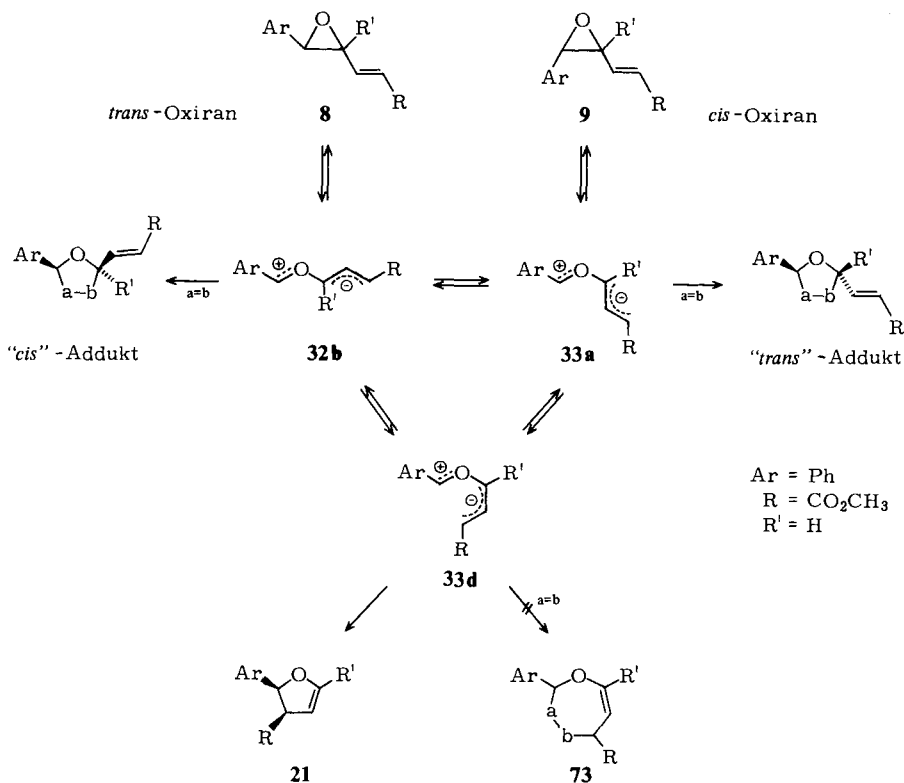
⁴⁶⁾ Vgl. z. B. die Verbindungen **Gc** und **Gt**, in denen für 2-H eine Differenz von 0.59 ppm gemessen wurde ²⁹⁾:



cis-vicinaler Stellung ein bezüglich der 5-H-Verbindungen **56**, **57**, **62**, **63** diamagnetischer Shift (0.33 bzw. ca. 0.2 ppm) beobachtet, und auch für die paramagnetische Verschiebung bei *trans*-Anordnung (0.21 bzw. 0.20 ppm) sind Analogiebeispiele bekannt⁴⁷⁾.

Wichtigstes Ergebnis der Cycloadditionsexperimente ist der Befund, daß entweder ausschließlich oder ganz überwiegend (im Falle von **10/11** + ADM) Addukte mit „invertierter“ Stereochemie der Phenyl- und Vinylreste gebildet werden, d. h. daß *trans*-konfigurierte Oxirane zu *cis*-2,5-Di(Tetra-)hydrofuranen reagieren und *cis*-Oxirane zu den entsprechenden *trans*-Addukten. Die hohe Stereoselektivität ist hierbei eine überzeugende Stütze für den in Schema 3 am Beispiel des Isomerenpaares **8/9** skizzierten, auch für anders substituierte Oxirane^{7,10)} vorgeschlagenen Zweistufen-Mechanismus: nach konrotatorischer Öffnung der C/C-Bindungen der Heterodreiringe erfolgt die Reaktion der primär entstandenen Ylide vom Typ **32** bzw. **33** mit den En-Komponenten im Sinne einer 1,3-dipolaren Cycloaddition zu den fünfgliedrigen Oxacyclen. Diese bimolekulare Addition ist in den oben beschriebenen Beispielen offensichtlich schneller als eine Äquilibrierung der Ylide (z. B. **32b** \rightleftharpoons **33a**) und auch schneller als die intramolekulare Cycli-

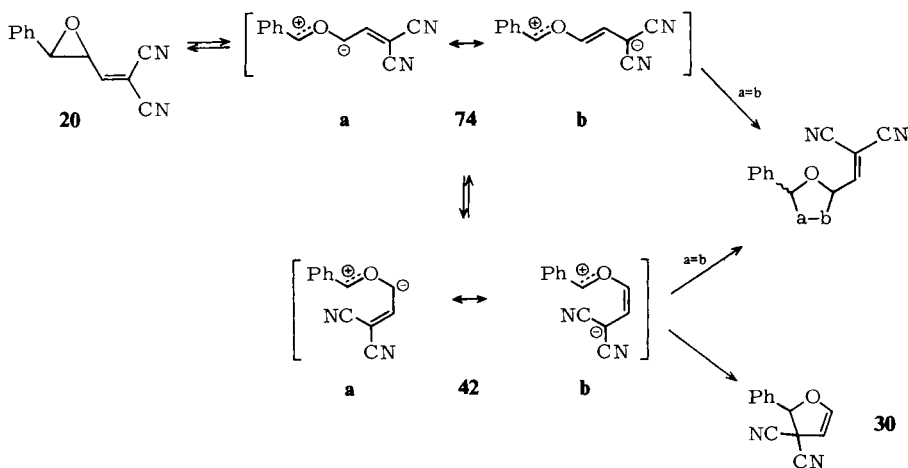
Schema 3



⁴⁷⁾ R. Sustmann, R. Huisgen und H. Huber, Chem. Ber. **100**, 1802 (1967); F. Montanari, J. Moretti und G. Torre, Gazz. Chim. Ital. **104**, 7 (1974).

sierung-zu 2,3-Dihydrofuranen (z. B. **21**). Wie wir^{12a, 36)} und andere⁴⁸⁾ gezeigt haben, wird die Konkurrenz von C/O-Bindungsrotation und Cycloaddition jedoch dann zu Gunsten der Rotation verschoben, wenn eines der Primär-Ylide auf Grund von sterischen Wechselwirkungen der *endo*-Substituenten destabilisiert wird. Als besonders eindrucksvolles Beispiel dafür sei auf die eleganten Untersuchungen von *Huisgen* et al. mit *cis*- und *trans*- α -Cyanstilbenoxid hingewiesen⁷⁾: an Hand von kinetischen Daten wurde das Auftreten des sterisch „falschen“ Cycloaddukts aus dem *cis*-Oxiran und Fumarester indes nicht nur auf eine besonders schnelle Isomerisierung des durch Konrotation gebildeten, sterisch ungünstigen Primär-Ylids zurückgeführt, sondern auch auf eine partielle disrotatorische Öffnung des Oxiranrings. Die für die Rotationsschwelle in den substituierten Carbonyl-Yliden abgeschätzten Werte von 8–16 kcal/mol⁴⁹⁾ sind etwa um die Hälfte kleiner als die in entsprechenden Azomethin-Yliden⁵¹⁾.

Für die Reaktivität von Vinyloxiranen gegenüber En-Komponenten spielt die Vinylgruppe nur insofern eine Rolle, als die Primärreaktion – also die Spaltung der C/C-Ringbindung – erleichtert wird. Daß die dabei gebildeten Zwischenstufen ausschließlich als 1,3-Dipole, nicht aber als 1,5-Dipole in Reaktion mit den Dipolarophilen treten (unter Bildung von siebengliedrigen Heterocyclen), mag auf die günstigen stereoelektronischen Voraussetzungen für die 1,3-dipolare Addition zurückzuführen sein; die einer [6 + 2]-Cycloaddition entsprechende Reaktion im Sinne **33d** \rightarrow **73** dürfte aus Gründen der Orbitalsymmetrie hingegen eine besonders hohe Aktivierungsenergie erfordern⁵²⁾. In diesem Zusammenhang ist der Befund von Interesse, daß das Dicyanvinyloxiran **20** nur unter sehr drastischen Bedingungen und in besonders schlechter Ausbeute Cycloaddukte liefert. Während die Addition im Falle der Vertreter **8**–**13** in einem Temperatur-



⁴⁸⁾ M. S. Medimagh und J. Chucho, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 793.

⁴⁹⁾ Für die C/O-Rotation in dem von Ethylenoxid abgeleiteten Carbonyl-Ylid wurde von *Hehre* ein Wert von 14 kcal/mol berechnet⁵⁰⁾.

⁵⁰⁾ Literaturstelle⁴⁷⁾ in Lit.⁷⁾.

⁵¹⁾ H. Hermann, R. Huisgen und H. Mäder, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 1779 (1971).

⁵²⁾ Vgl. aber S. F. Gait, M. J. Rance, C. W. Rees, R. W. Stephenson und R. Storr, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1975**, 556.

bereich vorgenommen werden kann, in dem die Dihydrofuran-Bildung praktisch nicht konkurriert, findet die Umsetzung von **20** mit Dipolarophilen erst bei einer Temperatur statt, die 20–30°C über dem für die Isomerisierung zu **30** erforderlichen Wert liegt. Das unterschiedliche Verhalten von **20** läßt sich folgendermaßen deuten: nach konrotatorischer Öffnung des Oxiranrings wird das *exo/exo*-Ylid **74** erhalten, welches über Bindungsrotationen mit dem *exo/endo*-Isomeren **42** verbunden ist. Wegen der effektiven Ladungsdelokalisierung durch die beiden Nitrilgruppen sollte nun einerseits die 1,3-dipolare Reaktivität der Ylide stark herabgesetzt sein (vgl. die Grenzformen **b**), andererseits sollte der intramolekulare Ringschluß **42** → **30** eher begünstigt werden. Ohne Chance bleibt offensichtlich auch hier die „verbotene“ 1,5-Cycloaddition zu Di- bzw. Tetrahydrooxepinen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für großzügige Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Die Elementaranalysen wurden im Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg durchgeführt. Die Schmp. sind nicht korrigiert. Für spektroskopische Messungen standen die folgenden Spektrometer zur Verfügung: Perkin-Elmer Infracord, Perkin-Elmer 457 Grating Infrared, Zeiss DMR 21, Varian A 60 D, Varian HA 100, Varian EM 390, Bruker HX 180 R, Bruker HX 360 und Atlas CH-4. Alle τ -Werte der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren sind auf Tetramethylsilan als internen Standard bezogen. Zur Säulenchromatographie wurde Kieselgel Woelm 0.05–0.20 mm, zur Schichtchromatographie Kieselgel Merck PF₂₅₄ verwendet. Die Kurzzeit-Thermolysen wurden in einem über eine Drahtwicklung elektrisch beheizbaren, mit Raschig-Ringen gefüllten Glasrohr (30 × 2 cm) ausgeführt; hierbei wurden ca. 2.5×10^{-2} molare benzolische Lösungen der Vinyloxirane unter einem konstanten Stickstoffstrom durch das senkrecht angeordnete Rohr getropft und das Pyrolysat in einer Kühlfalle bei ca. 0°C aufgefangen (die Kontaktzeit beträgt stets ca. 15 s). Die Temperaturregelung erfolgte über zwei geeichte Regeltrafos mit einer Genauigkeit von $\pm 5^\circ\text{C}$.

Als Abkürzungen wurden verwendet: *m*-CPBS = *m*-Chlorperbenzoesäure, MSA = Maleinsäureanhydrid, ADM = Acetylendicarbonsäure-dimethylester.

*3,4-Epoxy-trans-4-phenyl-1(E)-buten-1-carbonsäure-methylester (8) und 3,4-Epoxy-cis-4-phenyl-1(E)-buten-1-carbonsäure-methylester (9)*⁵³⁾

a) *Darstellung von 8 und 9 über eine Darzens-Reaktion*: Zu einem Gemisch aus 3.00 g (28.30 mmol) frisch destilliertem Benzaldehyd und 5.00 g (27.93 mmol) 4-Bromcrotonsäure-methylester⁵⁴⁾ in 20 ml wasserfreiem *tert*-Butylalkohol wird unter Rühren eine Lösung von 3.30 g (29.46 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 21 ml *tert*-Butylalkohol bei 5°C getropft und weitere 30 min gerührt. Der *tert*-Butylalkohol wird i. Vak. abdestilliert, das Reaktionsgemisch in Ether aufgenommen und 3mal mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über MgSO_4 und Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand mittels präp. DC an SiO_2 aufgetrennt (Schichtdicke 1 mm; Petrolether/Ether (2:1); R_F -Wert 0.52 (**8**) bzw. 0.46 (**9**)). Nach der Elution des Kieselgels mit Essigester werden 2.72 g (48%) **8** und 1.16 g (20%) **9** als farblose Öle isoliert.

b) *Darstellung von 8 durch selektive Epoxidierung*: 4.00 g (21.25 mmol) 4-Phenyl-1(*E*),3(*E*)-butadien-1-carbonsäure-methylester⁵⁵⁾ und 5.04 g (23.38 mmol *m*-CPBS) 80proz. *m*-CPBS

⁵³⁾ Über die Synthese von **8** und **9** auf den hier beschriebenen Wegen wurde von Koppel ohne Angabe der experimentellen Einzelheiten berichtet¹⁹⁾.

⁵⁴⁾ A. Löffler, F. Norris, W. Taub, K. L. Svahnolt und A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* **53**, 403 (1970).

⁵⁵⁾ A. G. Anderson und S. Y. Wang, *J. Org. Chem.* **19**, 277 (1954).

werden in 60 ml Methylenchlorid bei Raumtemp. stehengelassen. Der Verlauf der Reaktion wird durch DC verfolgt. Es wird noch 2mal je 1.00 g frische *m*-CPBS zugegeben. Nach 8 Tagen wird von der ausgefallenen *m*-Chlorbenzoesäure abfiltriert und die Lösung mit wäßriger Natriumhydrogensulfid- und Natriumcarbonat-Lösung ausgeschüttelt. Die organische Phase wird über MgSO_4 getrocknet, das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert und der Rückstand durch präp. DC an SiO_2 (Schichtdicke 1 mm; Benzol/Essigester (10 : 1); R_F -Wert vom Ausgangsdiel 0.76, von **8** 0.71) aufgetrennt. Ausb. 3.08 g (71 %).

8: IR (CCl_4): 3000, 2985, 1710, 1650, 1430, 1300, 1250, 1165, 1130, 1035, 970 cm^{-1} . – UV (Ethanol): λ_{max} (lg ϵ) = 271 (3.32, sh), 234 nm (4.20). – $^1\text{H-NMR}$: Tab. 1.

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_3$ (204.2) Ber. C 70.58 H 5.92 Gef. C 70.48 H 5.89

9: IR (CCl_4): 3020, 2980, 1780, 1740, 1430, 1360, 1300, 1270, 1180, 1150, 1040, 970, 890 cm^{-1} . – UV (Ethanol): λ_{max} (lg ϵ) = 234 nm (3.99, sh). – $^1\text{H-NMR}$: Tab. 1.

3,4-Epoxy-3-methyl-trans-4-phenyl-1(E)-buten-1-carbonsäure-methylester (10) und 3,4-Epoxy-3-methyl-cis-4-phenyl-1(E)-buten-1-carbonsäure-methylester (11)

a) *Darstellung von 10 und 11 über eine Darzens-Reaktion*: In ein Gemisch aus 8.00 g (41.45 mmol) 3-Brom-1(E)-buten-1-carbonsäure-methylester⁵⁴⁾ und 4.40 g (41.51 mmol) frisch destilliertem Benzaldehyd in 40 ml *tert*-Butylalkohol wird bei 5°C unter Rühren eine Lösung von 5.00 g (44.64 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 30 ml *tert*-Butylalkohol getropft. Nach 30 min Rühren wird der *tert*-Butylalkohol i. Vak. abdestilliert und der in Ether aufgenommene Rückstand 3mal mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über MgSO_4 wird der Ether abdestilliert und der braune, ölige Rückstand durch präp. DC an SiO_2 (Schichtdicke 1 mm; Petrolether/Ether (2:1); R_F -Werte 0.54 (**10**) bzw. 0.46 (**11**)) aufgetrennt. Nach der Elution des Kieselgels mit Essigester werden 3.25 g (36%) **10** und 2.17 g (24%) **11** isoliert. Das Isomere **11** kristallisiert in Substanz aus und kann aus einem Hexan/Ether-Gemisch umkristallisiert werden; das Isomere **10** fällt als farbloses Öl an.

b) *Darstellung von 10 durch selektive Epoxidierung*: 10.00 g (49.46 mmol) 3-Methyl-4-phenyl-1(E),3(E)-butadien-1-carbonsäure-methylester⁵⁶⁾ und 11.74 g (54.40 mmol *m*-CPBS) 80proz. *m*-CPBS werden in 150 ml Methylenchlorid gelöst. Nach 24 h bei Raumtemp. wird von der ausgefallenen *m*-Chlorbenzoesäure abfiltriert und die organische Lösung mit wäßriger Natriumhydrogensulfid- und Natriumcarbonat-Lösung gewaschen. Es wird mit MgSO_4 getrocknet, das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert und der Rückstand durch präp. DC an SiO_2 (Petrolether/Ether (2 : 1); Schichtdicke 1 mm; R_F -Werte 0.54 (**10**) bzw. 0.59 (Ausgangsdiel)) aufgetrennt. Man erhält nach der Elution mit Essigester neben 500 mg Ausgangsdiel 8.20 g (76%) Epoxid **10**.

10: IR (CCl_4): 3000, 1710, 1650, 1430, 1300, 1270, 1165, 1075, 1020 cm^{-1} . – UV (Ethanol): λ_{max} (lg ϵ) = 288 (2.60, sh), 234 nm (4.18). – $^1\text{H-NMR}$: Tab. 1.

11: Schmp. 46°C (Hexan/Ether). – IR (KBr): 2980, 1720, 1660, 1450, 1430, 1340, 1250, 1180, 980, 910, 850, 740, 725, 695 cm^{-1} . – UV (Ethanol): λ_{max} (lg ϵ) = 234 nm (3.84, sh). – $^1\text{H-NMR}$: Tab. 1.

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_3$ (218.2) Ber. C 71.54 H 6.47

10: Gef. C 71.59 H 6.50

11: Gef. C 71.54 H 6.64

3,4-Epoxy-trans-4-(p-nitrophenyl)-1(E)-buten-1-carbonsäure-methylester (12) und 3,4-Epoxy-cis-4-(p-nitrophenyl)-1(E)-buten-1-carbonsäure-methylester (13): In das Gemisch aus 840 mg (5.75 mmol) *p*-Nitrobenzaldehyd und 1.00 g (5.75 mmol) 4-Bromcrotonsäure-methylester⁵⁴⁾ in 20 ml THF wird bei Raumtemp. eine Lösung von 650 mg Kalium-*tert*-butylat* (5.80 mmol) in 4 ml *tert*-Butylalkohol eingetropft. Nach weiteren 15 min Rühren wird in Ether aufgenommen und die organische Phase 3mal mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über MgSO_4 wird i. Vak.

⁵⁶⁾ D. Molho und M. Giraud, Bull. Soc. Chim. Fr. 1970, 1143.

abdestilliert und der Rückstand in 2/3 des Volumens Methanol aufgenommen. Daraus kristallisiert bei 5°C das Isomere **12** aus. Die Kristalle werden abgesaugt, die Mutterlauge i. Vak. eingengt und der Rückstand in 2/3 seines Volumens Ether aufgenommen. Daraus kristallisiert bei -20°C das *cis*-Epoxid **13** aus. **12** und **13** werden nochmals aus Methanol bzw. Ether umkristallisiert; man erhält 600 mg (42%) **12** und 400 mg (28%) **13**.

12: Schmp. 132°C (Methanol). — IR (KBr): 2960, 1700, 1640, 1600, 1510, 1430, 1340, 1270, 1030, 860, 840, 825, 740 cm⁻¹. — UV (Ethanol): λ_{max} (lg ε) = 275 (4.20), 217 nm (4.29). — ¹H-NMR: Tab. 1.

13: Schmp. 87°C (Ether). — IR (KBr): 3120, 3040, 3000, 2950, 1725, 1650, 1605, 1525, 1430, 1340, 1315, 1265, 1200, 1150, 980, 860, 740 cm⁻¹. — UV (Ethanol): λ_{max} (lg ε) = 273 (4.03), 234 nm (3.97). — ¹H-NMR: Tab. 1.

C₁₂H₁₁NO₅ (249.2) Ber. C 57.83 H 4.45 N 5.62

12: Gef. C 57.61 H 4.20 N 5.45

13: Gef. C 57.59 H 4.68 N 5.36

3,4-Epoxy-3,4-diphenyl-1(E)-buten-1-carbonsäure-methylester (**15**)

a) 3,4-Diphenyl-1(E),3(E)-butadien-1-carbonsäure-methylester: 3.00 g (14.41 mmol) α-Phenylzimaldehyd werden mit 4.81 g (14.40 mmol) (Methoxycarbonylmethylen)triphenylphosphoran in Toluol 2 h rückfließend erhitzt. Das Toluol wird i. Vak. abdestilliert und der Rückstand in wenig Methylenchlorid aufgenommen und an SiO₂ (Säule 5 × 15 cm, Methylenchlorid) gereinigt. Als 1. Fraktion werden 3.6 g (95%) des kristallisierten Dien-esters isoliert. Die nachfolgenden Fraktionen enthalten Triphenylphosphinoxid. Schmp. 84°C (Methanol).

IR (KBr): 3020, 1700, 1610, 1430, 1300, 1170, 850, 690 cm⁻¹. — UV (Ethanol): λ_{max} (lg ε) = 313 (4.52), 225 nm (4.00). — ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 2.27 (2-H, dd, J_{1,2} = 15.7, J_{2,4} = 1.0 Hz), 2.5–3.1 (Ar-H/4-H, m), 4.45 (1-H, d, J_{1,2} = 15 Hz), 6.28 (OCH₃, s).

C₁₈H₁₆O₂ (264.3) Ber. C 81.79 H 6.10 Gef. C 81.69 H 6.12

b) **15**: Zu dem Gemisch aus 2.20 g (8.32 mmol) des unter a) hergestellten Dien-esters und 3.0 g wasserfreiem Dinatriumhydrogenphosphat in 20 ml Methylenchlorid werden 1.80 g (8.33 mmol *m*-CPBS) 80proz. *m*-CPBS gegeben. Nach 3tägigem Rühren bei Raumtemp. wird filtriert und die Lösung mit wäßriger Natriumhydrogensulfid- und Natriumcarbonat-Lösung gewaschen. Nach Trocknung über MgSO₄ wird das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert und der kristallisierte Rückstand aus Methanol umkristallisiert: 1.75 g (75%) Epoxid **15**. Schmp. 80°C.

IR (KBr): 3060, 3030, 2950, 1710, 1650, 1495, 1450, 1435, 1315, 1225, 1170, 980, 885, 760, 720, 695 cm⁻¹. — UV (Ethanol): λ_{max} (lg ε) = 237 nm (4.18, sh). — ¹H-NMR: Tab. 1.

C₁₈H₁₆O₃ (280.3) Ber. C 77.12 H 5.75 Gef. C 77.00 H 5.92

3,4-Epoxy-4-phenyl-1(E)-buten-1,3-dicarbonsäure-dimethylester (**17**)

a) 4-Phenyl-1(E),3(E)-butadien-1,3-dicarbonsäure-dimethylester und 3(Z)-Isomeres: Zu 3.00 g (18.99 mmol) Glutaconsäure-dimethylester in 4 ml wasserfreiem Pyridin und 0.5 ml Piperidin werden 2.02 g (19.06 mmol) frisch destillierter Benzaldehyd unter Rühren zugetropft. Die Temperatur darf dabei 40°C nicht überschreiten. Es wird noch 1 h bei Raumtemp. gerührt, die Mischung in Ether aufgenommen und nacheinander mit eiskalter, halbkonz. Salzsäure, Natriumhydrogencarbonat- und 40proz. Natriumhydrogensulfid-Lösung gewaschen. Nach dem Trocknen über Na₂SO₄ und Abdestillieren des Ethers wird durch präp. DC (SiO₂; Schichtdicke 1 mm; Petrol-ether/Ether (2 : 1); R_F-Werte 0.46 (3(E)-Isomeres) bzw. 0.40 (3(Z)-Isomeres) aufgetrennt. Es werden 1.70 g (36%) 3(E)-Isomeres und 0.5 g (11%) 3(Z)-Isomeres kristallisiert isoliert und aus Petrol-ether/Ether-Gemischen umkristallisiert.

3(E)-Isomeres: Schmp. 51°C. — IR (KBr): 3000, 1710, 1620, 1435, 1285, 1175, 985, 875, 835 cm⁻¹. — UV (Ethanol): λ_{max} (lg ε) = 305 (4.30), 234 nm (4.22). — ¹H-NMR (CCl₄): τ = 2.18

(4-H, m), 2.45 (2-H, dd, $J_{2,1} = 16.2$, $J_{2,4} = 1.0$ Hz), 2.6 (Ar-H, mc), 3.35 (1-H, dd, $J_{1,2} = 16.2$, $J_{1,4} = 0.6$ Hz), 6.17 (OCH₃, s), 6.28 (OCH₃, s).

3(Z)-Isomeres: Schmp. 79°C. – IR (KBr): 3000, 2950, 1750, 1710, 1630, 1445, 1320, 1300, 1250, 1215, 1080, 1000, 900, 825 cm⁻¹. – UV (Ethanol): λ_{\max} (lg ϵ) = 305 (4.49), 229 nm (3.94). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\tau = 2.58$ (2-H, dd, $J_{2,4} = 0.9$, $J_{2,1} = 15.6$ Hz), 2.6 (Ar-H, mc), 2.98 (4-H, m), 3.99 (1-H, d, $J_{1,2} = 15.6$ Hz), 6.20 (OCH₃, s), 6.23 (OCH₃, s).

C₁₄H₁₄O₄ (246.3) Ber. C 68.28 H 5.73

3(E)-Isomeres: Gef. C 68.13 H 5.60

3(Z)-Isomeres: Gef. C 68.19 H 5.64

b) 17: Zu dem Gemisch aus 1.40 g (5.68 mmol) 4-Phenyl-1(E),3(E)-butadien-1,3-dicarbon säure-dimethylester und einem 7fachen Überschuß an wasserfreiem Dinatriumhydrogenphosphat (6 g) in 20 ml Methylchlorid wird eine Lösung von Trifluorperessigsäure (dargestellt aus 1.95 g (7.50 mmol) Trifluoracetylhydrid und 300 mg (7.50 mmol H₂O₂) 85proz. Wasserstoffperoxid) in 5 ml Methylchlorid bei 0°C zugetropft. Es wird noch über Nacht bei Raumtemp. gerührt, vom Puffer dekantiert, mit wäßriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand schichtchromatographisch aufgetrennt (SiO₂, Schichtdicke 1 mm, Benzol/Essigester (8 : 1)). Man erhält 110 mg (10%, bezogen auf 75% Umsatz) 17 als farblose Kristalle⁵⁷⁾; Schmp. 48°C (Methanol).

IR (KBr): 3000, 1720, 1650, 1420, 1250, 1125, 970, 890 cm⁻¹. – UV (Ethanol): λ_{\max} (lg ϵ) = 285 (2.84, sh), 235 nm (3.82, sh). – ¹H-NMR: Tab. 1.

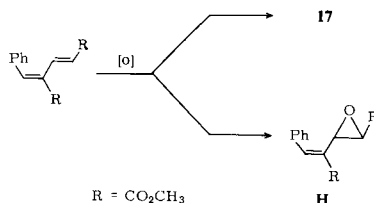
C₁₄H₁₄O₅ (262.4) Ber. C 64.12 H 5.38 Gef. C 64.00 H 5.60

1,2-Epoxy-3(E)-buten-1,4-dicarbon säure-dimethylester (18): Zu dem Gemisch aus 1.00 g (5.87 mmol) all-trans-Mucon säure-dimethylester und 5 g Dinatriumhydrogenphosphat in 40 ml Methylchlorid wird bei 0°C 1.5 Moläquiv. Trifluorperessigsäure (s.o.) getropft. Nach 3 h wird noch einmal die gleiche Menge an Persäure zugegeben. Es wird über Nacht gerührt und anschließend mit Wasser, Natriumcarbonat und wieder Wasser gewaschen, die organische Phase getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wird in siedendem CCl₄ gelöst. Nach Abkühlen und Stehenlassen über Nacht kristallisiert der nicht umgesetzte Muconester aus. Es wird abfiltriert und die Mutterlauge auf 1/3 des Volumens eingengt. Nach Stehenlassen über Nacht bei -18°C haben sich 130 mg des Oxirans 18 zusammen mit geringen Anteilen Muconester (ca. 5%) abgeschieden. Umkristallisieren aus CCl₄ liefert 120 mg (55%, bez. auf umgesetzten Muconester) reines 18 in farblosen Nadeln; Schmp. 56°C.

IR (KBr): 3040, 3020, 2980, 1755, 1730, 1660, 1450, 1355, 1310, 1260, 1240, 1220, 1195, 1140, 990, 860, 810, 750, 730 cm⁻¹. – UV (Ethanol): λ_{\max} (lg ϵ) = 214 nm (4.23). – ¹H-NMR: Tab. 1.

C₈H₁₀O₅ (186.2) Ber. C 51.61 H 5.41 Gef. C 51.63 H 5.39

⁵⁷⁾ Hauptprodukt bei der Epoxidierung von 4-Phenyl-1(E),3(E)-butadien-1,3-dicarbon säure-dimethylester ist mit einer Ausbeute von ca. 30% das zu 17 isomere Vinyloxiran H: Schmp. 81°C (Methanol); ¹H-NMR (CDCl₃): $\tau = 2.05$ (4-H, m), 2.53 (Ar-H, m), 5.92 (2-H, dd, $J_{1,2} = 2.0$, $J_{2,4} = 1.0$ Hz), 6.13 und 6.20 (OCH₃, s), 6.44 (1-H, d, $J_{1,2} = 2.0$ Hz); UV (Ethanol): λ_{\max} (lg ϵ) = 274 nm (4.22).



1,2-Epoxy-4-phenyl-3(E)-buten-1-carbonsäure-methylester (19): Zu der Lösung aus 10,0 g (75,78 mmol) Zimtaldehyd und 9,00 g (82,89 mmol) Chloressigsäure-methylester in 20 ml Ether werden unter Rühren 50 ml einer 17proz. Lösung von Kalium-*tert*-butylat in *tert*-Butylalkohol (76 mmol) bei Raumtemp. zugetropft. Es wird noch 15 min gerührt, sodann das Gemisch mit Ether/Petrol-ether (1 : 2) versetzt und mehrmals mit Wasser gewaschen. Das Lösungsmittel wird nach dem Trocknen über Na₂SO₄ abdestilliert und der Rückstand bei 3×10^{-3} Torr fraktioniert. Dabei gehen zwischen 110 und 115°C 7,7 g (50%) des Epoxids **19** über. Wegen der Polymerisations-tendenz von **19** bei der Destillation darf die Temp. im Destillationskolben 140°C nicht übersteigen. Aus dem mit ca. 10 ml Ether versetzten Destillat kristallisiert bei -18°C **19** aus; Schmp. 69°C.

IR (KBr): 3030, 1730, 1435, 1305, 1030, 975, 745 cm⁻¹. - UV (Ethanol): λ_{\max} (lg ϵ) = 294 (3.34), 283 (3.63, sh), 258 nm (4.36). - ¹H-NMR: Tab. 1.

C₁₂H₁₂O₃ (204.2) Ber. C 70.58 H 5.92 Gef. C 70.31 H 6.02

3,4-Epoxy-4-phenyl-1-buten-1,1-dicarbonitril (20): Der Lösung aus 1,70 g (11,48 mmol) β -Phenylglycidaldehyd⁵⁸⁾ und 750 mg (11,36 mmol) Malonsäuredinitril in 20 ml wasserfreiem Chloroform werden unter Rühren bei 0°C 10 Tropfen Pyridin zugefügt. Nach 4 h Rühren wird mit wenig 10proz. Salzsäure und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Na₂SO₄ wird das Chloroform i. Vak. abdestilliert. Der rotbraune, ölige Rückstand wird in 5 ml Ether aufgenommen und mit soviel Hexan versetzt, daß die Lösung bei Raumtemp. gerade noch klar bleibt. Daraus kristallisiert das Oxiran **20** bei -20°C aus. Die Kristalle werden abgesaugt, mit Ether gewaschen und aus Isopropylalkohol umkristallisiert: 1,80 g (79%); Schmp. 90°C.

IR (KBr): 3050, 2250, 1610, 1460, 1190, 930, 840, 750, 700 cm⁻¹. - UV (Ethanol): λ_{\max} (lg ϵ) = 253 (3.17), 217 nm (3.93). - ¹H-NMR: Tab. 1.

C₁₂H₈N₂O (196.2) Ber. C 73.46 H 4.11 N 14.28 Gef. C 73.26 H 4.28 N 14.17

cis-2-Phenyl-2,3-dihydro-3-furancarbonsäure-methylester (21): Die Lösung aus 200 mg (0,98 mmol) **8** (oder **9**) in 40 ml wasserfreiem Benzol wird mit einer Geschwindigkeit von 20 Tropfen/min und unter einem Stickstoffstrom von 120 Blasen/min bei 330°C durch das Thermolyserohr (s. o.) getropft. Das Pyrolysat wird in einer eiskalten Kühlfalle aufgefangen. Nach dem Abdestillieren des Benzols i. Vak. hinterbleiben 160 mg (80%) Rohgemisch, in dem nach Aussage des ¹H-NMR-Spektrums neben dem Dihydrofuran **21** noch 10% Ausgangsepoxid **8** vorhanden sind. Die Trennung gelingt durch zweimalige präp. DC an SiO₂ (Schichtdicke 1 mm; Petrolether/Ether (2 : 1); R_F-Werte 0,54 (**8**) bzw. 0,48 (**21**)). Die Ausb. an **21** (farbloses Öl) beträgt 140 mg (70%).

IR (CCl₄): 3030, 2940, 1720, 1610, 1420, 1320, 1165, 1065, 1030, 945, 915, 890 cm⁻¹. - ¹H-NMR: Tab. 3. - MS: *m/e* = 204 (M⁺, 67%), 176 (21), 175 (34), 145 (100), 144 (32), 98 (22), 91 (26), 77 (15), 59 (12).

cis-5-Methyl-2-phenyl-2,3-dihydro-3-furancarbonsäure-methylester (22): Die Lösung aus 200 mg (0,92 mmol) **10** (oder **11**) in 40 ml wasserfreiem Benzol wird mit einer Geschwindigkeit von 20 Tropfen/min und unter einem Stickstoffstrom von 120 Blasen/min bei 315°C durch das Thermolyserohr getropft. Das Pyrolysat wird in einer eisgekühlten Kühlfalle aufgefangen. Nach dem Abdestillieren des Benzols i. Vak. hinterbleiben 150 mg Rohgemisch, welches zu 90% aus dem Dihydrofuran **22** und zu 10% aus dem Gemisch der beiden Vinyloxirane **10** und **11** besteht (¹H-NMR); die Ausb. an **22** beträgt 135 mg (68%).

IR des Rohprodukts (CCl₄): 3030, 2940, 1720, 1620, 1420, 1165, 1010, 910 cm⁻¹. - ¹H-NMR: Tab. 3.

Da die chromatographische Reindarstellung des Dihydrofurans **22** bisher wegen dessen leichter Zersetzlichkeit (bzw. der großen Tendenz zur Wasseranlagerung) nicht gelungen ist, haben wir

⁵⁸⁾ G. B. Payne, J. Org. Chem. **25**, 275 (1960).

zur Charakterisierung die Additionsverbindung mit *p*-Nitrobenzylalkohol hergestellt (**28**, R' = CH₃, R'' = CH₂C₆H₄-NO₂(*p*): 300 mg (1.38 mmol) **10/11** werden wie oben zu **22** umgelagert. Zum Rohgemisch werden sodann 170 mg (1.25 mmol) *p*-Nitrobenzylalkohol gegeben. Man läßt 2 d bei Raumtemp. rühren und trennt anschließend schichtchromatographisch auf (SiO₂, Benzol/Essigester (10:1), R_f 0.53). Durch Elution mit Essigester gewinnt man 200 mg (39%) des 5-Methyl-5-(4-nitrobenzyloxy)-2*c*-phenyl-tetrahydro-3*r*-furan-carbonsäure-methylesters (**28**, R' = CH₃, R'' = CH₂C₆H₄-NO₂(*p*)) in farblosen Kristallen. Schmp. 91 °C (aus CCl₄).

IR (KBr): 3095, 3060, 2985, 2940, 1735, 1595, 1505, 1490, 1460, 1430, 1380, 1340, 1190, 1165, 1060, 1010, 890, 855, 735, 695 cm⁻¹. — ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): τ = 1.85/1.95 und 2.55/2.65 (Ar-H, AA'BB'), 2.83 (Ar-H (5), mc), 4.78 (2-H, d, J_{2,3} = 8.6 Hz), 5.2–5.5 (1'-H (2), m), 6.38 (3-H, m), 6.93 (OCH₃, s), 7.4–7.8 (4-H (2), m), 8.28 (CH₃, s).

C₂₀H₂₁NO₆ (371.4) Ber. C 64.68 H 5.70 N 3.77 Gef. C 64.47 H 5.46 N 3.50

cis-2-(4-Nitrophenyl)-2,3-dihydro-3-furan-carbonsäure-methylester (**23**): Die Lösung aus 300 mg (1.20 mmol) Vinyloxiran **12** (oder **13**) in 50 ml wasserfreiem Benzol wird mit einer Geschwindigkeit von 20 Tropfen/min und unter einem Stickstoffstrom von 120 Blasen/min bei 310 °C durch das Thermolyserohr getropft. Das Pyrolysat wird in einer eisgekühlten Kühlfalle aufgefangen und der vom Benzol befreite Rückstand in 2 ml Methanol aufgenommen; nach 15 h Stehenlassen bei -18 °C haben sich 240 mg (80%) **23** kristallin abgeschieden. Schmp. 94 °C (Methanol).

IR (KBr): 3100, 3080, 3000, 2950, 1735, 1720, 1610, 1600, 1520, 1340, 1230, 1195, 1140, 1060, 1025, 860, 745, 690 cm⁻¹. — UV (Ethanol): λ_{max} (lg ε) = 267 nm (3.98). — ¹H-NMR: Tab. 3.

C₁₂H₁₁NO₅ (249.2) Ber. C 57.83 H 4.45 N 5.62 Gef. C 57.93 H 4.70 N 5.57

2,3-Dihydro-2,3-furandicarbonsäure-dimethylester (**24**): Die Lösung aus 260 mg (1.40 mmol) **18** in 50 ml Benzol wird bei 370 °C mit einer Geschwindigkeit von 20 Tropfen/min und einem N₂-Strom von 120 Blasen/min durch das Thermolyserohr getropft. Das bei 0 °C aufgefangene Rohpyrolysat liefert nach der Säulenchromatographie (Säule 30 × 1.6 cm, SiO₂, Benzol/Essigester (8:1)) 112 mg (43%) *cis*-Dihydrofuran **24c** und 70 mg (27%) *trans*-Dihydrofuran **24t** als farblose Öle.

¹H-NMR: Tab. 3. — IR (CCl₄) von **24c**: 3020, 2970, 1750, 1630, 1440, 1270, 1230, 1195, 1180, 1145, 1080, 1010, 970 cm⁻¹. — IR (CCl₄) von **24t**: 3040, 2980, 1760, 1640, 1440, 1345, 1290, 1250, 1205, 1180, 1145, 1080, 1050, 950 cm⁻¹.

cis-3-Phenyl-2,3-dihydro-2-furan-carbonsäure-methylester (**25**): Die Lösung aus 300 mg (1.47 mmol) Vinyloxiran **19** in 50 ml wasserfreiem Benzol wird mit einer Geschwindigkeit von 20 Tropfen/min und unter einem Stickstoffstrom von 120 Blasen/min bei 350 °C in das Thermolyserohr getropft. Das Pyrolysat wird in einer eisgekühlten Kühlfalle aufgefangen. Nach dem Abdestillieren des Benzols i. Vak. wird der Rückstand in wenig Ether aufgenommen; bei -18 °C kristallisieren 240 mg (80%) Dihydrofuran aus. Schmp. 53 °C (Ether).

IR (KBr): 3090, 3030, 2920, 1760, 1615, 1440, 1370, 1205, 1180, 1140, 1055, 1030, 745, 700 cm⁻¹. — ¹H-NMR: Tab. 3.

C₁₂H₁₂O₃ (204.2) Ber. C 70.58 H 5.92 Gef. C 70.59 H 5.82

cis-2,5-Diphenyl-2,3-dihydro-3-furan-carbonsäure-methylester (**26**): 100 mg (0.36 mmol) Vinyloxiran **15** werden in 2 ml wasserfreiem Benzol im zugeschmolzenen Glasrohr 50 min auf 150 °C erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Benzols i. Vak. besteht der Rückstand nach Aussage des ¹H-NMR-Spektrums zu mindestens 90% aus dem Dihydrofuran **26**. Auf Grund der Empfindlichkeit von **26** gegenüber Alkoholen und Spuren von Wasser erfolgt die weitergehende Charakterisierung über die Additionsverbindung **28b** bzw. über **29**. — ¹H-NMR: Tab. 3.

5-(4-Nitrobenzyloxy)-2*c*,5-diphenyltetrahydro-3*r*-furan-carbonsäure-methylester (**28b**): 200 mg (0.71 mmol) **15** werden in 5 ml wasserfreiem Benzol im abgeschmolzenen Glasrohr 90 min auf

150°C erhitzt. Nach dem Öffnen des Rohres werden 5 ml Benzol und 120 mg (0.78 mmol) *p*-Nitrobenzylalkohol zugegeben und die Lösung 2 d bei Raumtemp. stehengelassen. Durch Schichtchromatographie des vom Benzol befreiten Rückstandes (SiO₂, Benzol/Essigester (10:1), R_F-Wert 0.62) erhält man 10 mg unumgesetztes **15** und 170 mg (65%) des Addukts **28b**, das aus CCl₄ in farblosen Kristallen anfällt; Schmp. 127°C.

IR (KBr): 3095, 3075, 3010, 2990, 2940, 1730, 1595, 1510, 1485, 1440, 1340, 1310, 1195, 1165, 1140, 1060, 1040, 1025, 920, 855, 765, 730, 700, 690 cm⁻¹. — ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): τ = 1.78/1.88 (Ar-H (2), AA'), 2.2–2.8 (Ar-H (12), m), 4.55 (2-H, d, J_{2,3} = 9.3 Hz), 5.45/5.77 (CH₂–Ar, AB, J = 12.8 Hz), 6.17 (3-H, m), 6.90 (OCH₃, s) 7.33 (4-H, m).

C₂₅H₂₃NO₆ (433.5) Ber. C 69.27 H 5.35 N 3.23 Gef. C 68.49 H 5.04 N 2.94

4-Hydroxy-1-oxo-1,4-diphenyl-3-butancarbonsäure-methylester (29): 100 mg (0.36 mmol) des bei der Thermolyse von **15** erhaltenen Rohgemisches von **26** werden in wasserfreiem CCl₄ gelöst und mit 2 Tropfen Wasser versetzt. Nach 3 h haben sich 85 mg (79%) **29** als farblose Nadeln abgeschieden, die mit Ether gewaschen und aus CCl₄ umkristallisiert werden; Schmp. 136°C.

IR (KBr): 3470, 3060, 3030, 2950, 1740, 1680, 1670, 1450, 1440, 1250, 1215, 1165, 1060, 765, 700 cm⁻¹. — UV (Ethanol): λ_{max} (lg ε) = 278 (3.09), 243 nm (4.11). — ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 2.1–2.7 (Ar-H, m), 5.00 (1-H, m), 6.31 (OCH₃, s), 6.52–6.96 (2-H, 3-H, OH).

C₁₈H₁₈O₄ (298.3) Ber. C 72.47 H 6.08 Gef. C 72.28 H 5.96

cis-2-Phenyl-2,3-dihydro-3,5-furandicarbonsäure-dimethylester (27): Die Lösung aus 50 mg (0.19 mmol) **17** in 2 ml wasserfreiem Benzol wird im geschlossenen Glasrohr 90 min auf 150°C erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Benzols i. Vak. hinterbleiben 50 mg Rückstand, der nach Aussage des ¹H-NMR-Spektrums zu mindestens 90% aus dem Dihydrofuran **27** besteht (eine Reindarstellung war aus Substanzmangel bisher nicht möglich). — ¹H-NMR: Tab. 3.

2-Phenyl-2,3-dihydro-3,3-furandicarbonitril (30): 100 mg (0.51 mmol) **20** werden in 2 ml wasserfreiem Benzol im zugeschmolzenen Glasrohr 1 h auf 120°C erhitzt. Das Benzol wird i. Vak. abdestilliert und der Rückstand durch präp. DC an SiO₂ (Schichtdicke 1 mm; Benzol/Essigester (8:1); R_F-Werte 0.60 (**20**) bzw. 0.56 (**30**)) aufgetrennt. Es werden neben 20 mg Ausgangsoxiran **20** 40 mg (50%, bez. auf 80% Umsatz) Dihydrofuran **30** isoliert, das aus wenig Ether bei –18°C auskristallisiert; Schmp. 42°C.

IR (KBr): 3120, 3060, 3030, 2920, 2255, 2245, 1610, 1455, 1210, 1150, 1060, 1005, 980, 735, 695 cm⁻¹. — ¹H-NMR: Tab. 3.

C₁₂H₈N₂O (196.2) Ber. C 73.46 H 4.11 N 14.28 Gef. C 73.13 H 3.95 N 13.75

cis-5-[2-(Methoxycarbonyl)vinyl]-2-phenyl-2,5-dihydro-3,4-furandicarbonsäure-dimethylester (45): 500 mg (2.50 mmol) **8** werden mit 2.00 g (14.08 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester (ADM) und 3 ml Brombenzol im abgeschmolzenen Glasrohr 1 h auf 170°C erhitzt. Das Rohgemisch wird an SiO₂ (20 g, Säule 0.5 cm Durchmesser, Toluol/Essigester (10:1)) chromatographiert. Die 1. Fraktion enthält Brombenzol und überschüssiges ADM, die 2. Fraktion 60 mg **8** und die 3. Fraktion 230 mg eines Gemisches aus 73% **45**, 20% **47**, 2% **48** und 5% eines nicht identifizierten Produktes; die weiteren Fraktionen enthalten nur ADM-Oligomere. Eine Reindarstellung von **45** ist nicht gelungen. — ¹H-NMR: Tab. 6.

trans-5-[2-(Methoxycarbonyl)vinyl]-2-phenyl-2,5-dihydro-3,4-furandicarbonsäure-dimethylester (46): 500 mg (2.50 mmol) **9** werden mit 2.00 g (14.08 mmol) ADM und 3 ml Brombenzol analog umgesetzt und aufgearbeitet. Die 1. Fraktion enthält Brombenzol und überschüssiges ADM, die 2. Fraktion 40 mg **9** und die 3. Fraktion 280 mg eines Gemisches aus 90% **46**, 5% **47** und 5% **48**, aus welchem bei –18°C nach Zugabe von wenig Ether **46** auskristallisiert. Schmp. 52°C. Die weiteren Fraktionen enthalten nur ADM-Oligomere.

IR (KBr): 3035, 2950, 1725, 1660, 1435, 1270, 1170, 1020, 800, 760, 700 cm^{-1} . – UV (Ethanol): $\lg \epsilon_{228\text{nm}} = 4.18$. – $^1\text{H-NMR}$: Tab. 6.

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_7$ (346.4) Ber. C 62.42 H 5.24 Gef. C 62.20 H 5.22

cis- und *trans*-5-[2-(Methoxycarbonyl)vinyl]-2-phenyl-2,3-dihydro-3,4-furandicarbonsäure-dimethylester (**47** und **48**): 200 mg (0.96 mmol) **9** und 600 mg (4.23 mmol) ADM werden in 2 ml Brombenzol 3.5 h auf 156°C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird durch präp. DC (Schichtdicke 1 mm; Petrolether/Ether (2:1); R_f -Wert für **47/48**: 0.21) an SiO_2 gereinigt. Es werden 100 mg (30%) eines 1:1-Gemisches von **47** und **48** isoliert ($^1\text{H-NMR}$ -Daten in Tab. 6).

Umsetzung von **12** mit ADM: 500 mg (2.01 mmol) **12** werden mit 2.50 g (17.61 mmol) ADM in 3 g Brombenzol im geschlossenen Glasrohr 2 h auf 160°C erhitzt. Nach Abziehen von Brombenzol und überschüssigem ADM i. Vak. können im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rückstandes die Signale des Ausgangsoxirans **12** sowie die des 1:1-Addukts **49** identifiziert werden (vgl. Tab. 6). Säulenchromatographie des Rohprodukts (20 g SiO_2 , Säulendurchmesser 1 cm, Toluol/Essigester (10:1)) liefert als 1. Fraktion 90 mg **12**, als 2. Fraktion 170 mg (26%, bez. auf 82% Umsatz) des konjugierten Diens *cis*-5-[2-(Methoxycarbonyl)vinyl]-2-(4-nitrophenyl)-2,3-dihydro-3,4-furandicarbonsäure-dimethylester (**51**) und als weitere Fraktionen ADM-Oligomere. **51** kristallisiert aus Methanol in farblosen Kristallen; Schmp. 184°C.

IR (KBr): 3100, 3010, 2950, 1745, 1720, 1690, 1595, 1520, 1435, 1350, 1200 cm^{-1} . – UV (CH_3CN): $\lambda_{\text{max}} (\lg \epsilon) = 262 \text{ nm}$ (4.28). – $^1\text{H-NMR}$: Tab. 6.

$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{NO}_9$ (391.3) Ber. C 55.25 H 4.38 N 3.58 Gef. C 55.05 H 4.24 N 3.55

Umsetzung von **13** mit ADM: Bei der wie für **12** durchgeführten Reaktion von **13** mit ADM wird ein Rohprodukt erhalten, das nach Aussage des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums neben Ausgangsmaterial das Addukt **50** enthält. Die säulenchromatographische Auftrennung (Bedingungen s. o.) ergibt als 1. Fraktion 70 mg des Vinyloxirans **13**, als 2. Fraktion 160 mg (24%, bez. auf 86% Umsatz) *trans*-5-[2-(Methoxycarbonyl)vinyl]-2-(4-nitrophenyl)-2,5-dihydro-3,4-furandicarbonsäure-dimethylester (**50**) und als weitere Fraktionen nur höhermolekulares Material. **50** wird aus Methanol umkristallisiert; Schmp. 112°C.

IR (KBr): 2950, 2920, 2850, 1725, 1520, 1435, 1345, 1280, 1245, 1020, 850 cm^{-1} . – UV (Ethanol): $\lambda_{\text{max}} (\lg \epsilon) = 262 \text{ nm}$ (4.16). – $^1\text{H-NMR}$: Tab. 6.

$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{NO}_9$ (391.3) Ber. C 55.25 H 4.38 N 3.58 Gef. C 54.95 H 4.21 N 3.23

Umsetzung von **10** mit ADM: 200 mg (0.92 mmol) **10** werden mit 750 mg (5.28 mmol) ADM in 1 ml Diphenylether 8 h auf 150°C erhitzt. Die säulenchromatographische Aufarbeitung (20 g SiO_2 , Säule 40 × 0.5 cm, Benzol/Essigester (10:1)) des Rohprodukts liefert nach Elution des Diphenylethers und des überschüssigen ADM 110 mg (33%) eines 9:1-Gemisches der 5-[2-(Methoxycarbonyl)vinyl]-5-methyl-2-phenyl-2,5-dihydro-3,4-furandicarbonsäure-dimethylester **53** und **54**. Man fügt 1 ml Ether hinzu und läßt das Gemisch über Nacht bei –18°C stehen; danach haben sich Kristalle des *cis*-Adduktes **53** in reiner Form abgeschieden. Schmp. 72°C.

IR (KBr): 3030, 3000, 2950, 1735, 1720, 1710, 1430, 1310, 1290, 1270, 1200, 1063, 746, 698 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$: Tab. 6.

Umsetzung von **11** mit ADM: Bei der wie für **10** ausgeführten Reaktion von **11** mit ADM erhält man nach der säulenchromatographischen Aufarbeitung 140 mg (42%) eines 1:4-Gemisches der beiden Addukte **53** und **54**. Nach Zufügen von 1 ml Ether und Stehenlassen über Nacht bei –18°C kristallisiert **54** in reiner Form aus. Schmp. 67°C.

IR (KBr): 3000, 2950, 2850, 1745, 1720, 1655, 1435, 1300, 1265, 1010, 770 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$: Tab. 6.

$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_7$ (360.4) Ber. C 63.33 H 5.59

53: Gef. C 63.27 H 5.66

54: Gef. C 63.37 H 5.49

Umsetzung von **8** mit Maleinsäureanhydrid (MSA): 500 mg (2.45 mmol) **8** werden mit 1.30 g MSA (13.27 mmol) in 2 ml Brombenzol 4 h auf 156 °C erhitzt. Das Brombenzol wird bei 15 Torr, das überschüssige MSA bei 0.5 Torr abdestilliert und der Rückstand in wenig siedendem Chloroform gelöst. Nach dem Abkühlen kristallisieren 290 mg (39%) des *all-cis*-Anhydrids **55c**⁵⁹⁾ in farblosen Nadeln aus. Schmp. 164 °C.

IR (KBr): 2995, 2975, 1855, 1785, 1710, 1435, 1280, 1110, 1045, 940 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 2.5–2.9 (Ar-H, m), 2.90 (2'-H, dd, J_{1',2'} = 15.9, J_{2',5} = 4.3 Hz), 3.74 (1'-H, J_{1',2'} = 15.9, J_{1',5} = 1.2 Hz), 4.85 (2-H, d, J_{2,3} = 6.6 Hz), 5.28 (5-H, m), 6.0–6.3 (3-H/4-H, m), 6.26 (OCH₃, s).

C₁₆H₁₄O₆ (302.3) Ber. C 63.57 H 4.67 Gef. C 63.42 H 4.84

Nach Aussage des ¹H-NMR-Spektrums enthält die Mutterlauge von **55c** 320 mg (43%) eines ca. 1 : 1-Gemisches der Addukte **55c** und **55t**⁵⁹⁾.

¹H-NMR-Daten von **55t** (CDCl₃): τ = 2.5–2.9 (Ar-H, m), 2.88 (2'-H, dd, J_{1',2'} = 16.0, J_{2',5} = 3.8 Hz), 3.74 (1'-H, m), 4.72 (2-H, d, J_{2,3} = 5.8 Hz), 5.01 (5-H, m), 6.26 (OCH₃, s), 6.4–6.9 (3-H/4-H, m).

5c-[2-(Methoxycarbonyl)vinyl]-2c-phenyl-tetrahydro-3r,4c-furandicarbonsäure-dimethylester (**56**) und 5t-[2-(Methoxycarbonyl)vinyl]-2t-phenyl-tetrahydro-3r,4c-furandicarbonsäure-dimethylester (**57**): Der Rückstand der Mutterlauge der Anhydride **55c,t** (320 mg, 1.05 mmol) wird in Methanol 3 h rückfließend erhitzt, das Methanol abdestilliert, der Rückstand in Ether aufgenommen und die Lösung mit 1.1 · 10⁻³ Moläquiv. einer etherischen Diazomethanlösung versetzt. Nach präp. DC (SiO₂, Schichtdicke 1 mm, Ether/Petrolether (5:2), R_F-Werte 0.53 (**57**) bzw. 0.30 (**56**)) werden 150 mg (43%) des *trans*-Triesters **57** und 40 mg (11%) des *cis*-Triesters **56** isoliert (die schlechte Ausbeute an **56** ist auf die unvollständige Methanolyse des Anhydrids **55c** zurückzuführen). – Zur Überführung des in reiner Form isolierten Anhydrids **55c** (290 mg) in **56** erhitzt man 6 h in Methanol, entfernt danach das Lösungsmittel und versetzt den in Ether aufgenommenen Rückstand mit 10⁻³ Moläquiv. einer etherischen Diazomethanlösung. Nach DC erhält man 250 mg (75%) **56** in farblosen Kristallen; Schmp. 112 °C (Methanol). Die Gesamtausbeute an **56** und **57**, bez. auf eingesetztes Vinyloxiran **8**, beträgt 52%.

56: IR (KBr): 2950, 1740, 1720, 1655, 1430, 1380, 1330, 1230, 1165, 1000, 870, 750, 695 cm⁻¹. – ¹H-NMR: Tab. 6.

C₁₈H₂₀O₇ (348.4) Ber. C 62.06 H 5.79 Gef. C 61.89 H 5.92

57: IR (CCl₄): 2950, 1725, 1660, 1430, 1350, 1270, 1200, 1170, 1020 cm⁻¹. – ¹H-NMR: Tab. 6.

Umsetzung von **9** mit MSA: 350 mg (1.71 mmol) **9** werden mit 900 mg (9.18 mmol) MSA in 2 ml Brombenzol 3 h auf 156 °C erhitzt. Das Brombenzol wird bei 15 Torr und das überschüssige MSA bei 0.5 Torr abdestilliert. Der Rückstand besteht nach Aussage des ¹H-NMR-Spektrums neben wenig **9**, MSA und Zersetzungsprodukten aus einem 1 : 1-Gemisch der Anhydride **61c** und **61t**⁵⁹⁾. Dieses Gemisch wird ohne weitere Reinigung zur Darstellung der Triester **62/63** verwendet.

¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃) von **61c**: τ = 2.5–2.8 (Ar-H, m), 2.84 (2'-H, dd, J_{1',2'} = 16.0, J_{2',5} = 4.0 Hz), 3.84 (1'-H, dd, J_{1',2'} = 16.0, J_{1',5} = 1.8 Hz), 4.5–4.7 (2-H, m), 5.18 (5-H, m), 5.9–6.4 (3-H/4-H, m), 6.23 (OCH₃, s).

¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃) von **61t**: τ = 2.5–2.8 (Ar-H, m), 2.89 (2'-H, dd, J_{1',2'} = 16.0, J_{2',5} = 4.0 Hz), 3.77 (1'-H, dd, J_{1',2'} = 16.0, J_{1',5} = 1.8 Hz), 4.35 (2-H, m), 4.5–4.7 (5-H, m), 5.9–6.4 (3-H/4-H, m), 6.28 (OCH₃, s).

5t-[2-(Methoxycarbonyl)vinyl]-2c-phenyl-tetrahydro-3r,4c-furandicarbonsäure-dimethylester (**62**) und 5c-[2-(Methoxycarbonyl)vinyl]-2t-phenyl-tetrahydro-3r,4c-furandicarbonsäure-dimethyl-

⁵⁹⁾ **55c(t)**, **58c(t)**, **61c(t)** und **64c(t)**: Anhydridring und Phenylgruppe an C-2 *cis*-(*trans*)-ständig.

ester (**63**): Das Rohgemisch der Anhydride **61c** und **61t**⁵⁹⁾ wird in 50 ml Methanol 8 h bei Raumtemp. stehengelassen, anschließend wird das Methanol abdestilliert und der Rückstand chromatographiert (30 g SiO₂, Säulendurchmesser 1.5 cm, Ether/Petrolether (5 : 2)). Die 1. Fraktion besteht aus wenig **9** und den nicht umgesetzten Anhydriden **61c,t**, die 2. Fraktion aus einem Gemisch der Halbester von **61c,t** und die 3. Fraktion aus wenig Halbester von **61t**. Die 1. Fraktion wird noch 2 h in Methanol rückfließend erhitzt, das Methanol abdestilliert und der Rückstand ebenso wie die Fraktionen 2 und 3 in Ether aufgenommen und mit einer etherischen Diazomethanlösung versetzt (bis zur Beendigung der N₂-Entwicklung). Der Ether wird abdestilliert, die jeweiligen Rohgemische werden durch präp. DC (SiO₂, Schichtdicke 1 mm, Ether/Petrolether (5 : 2), R_F-Werte 0.89 (**9**) bzw. 0.49 (**62** und **63**)) aufgetrennt. Aus den Fraktionen 1 und 2 werden neben 40 mg Ausgangsoxiran **9** zusammen 180 mg (34%, bez. auf umgesetztes Oxiran **9**) eines Gemisches der Triester **62/63** erhalten, aus dem nach Zugabe von Petrolether/Ether bei -20°C der Triester **62** auskristallisiert; Schmp. 93°C. Die Mutterlauge enthält **62** und **63** im ungefähren Verhältnis 1 : 2. Aus der 3. Fraktion werden 20 mg (4%) des Triesters **63** gewonnen (farbl. Öl). Gesamtausb. an **62** und **63** 200 mg (38%).

62: IR (KBr): 3010, 2960, 1740, 1720, 1660, 1430, 1385, 1350, 1270, 1220, 1170, 1020, 740, 700 cm⁻¹. - ¹H-NMR: Tab. 6.

C₁₈H₂₀O₇ (348.4) Ber. C 62.06 H 5.79 Gef. C 61.89 H 5.92

¹H-NMR von **63**: Tab. 6.

Umsetzung von **10** mit MSA: 500 mg (2.29 mmol) **10** werden mit 1.30 g (13.27 mmol) MSA in 3 ml Brombenzol 4 h auf 156°C erhitzt. Das Brombenzol wird bei 15 Torr und das überschüssige MSA bei 0.5 Torr abdestilliert. Der Rückstand besteht nach ¹H-NMR-Analyse neben Zersetzungsprodukten aus einem Gemisch der beiden Anhydride **58c** und **58t** im Verhältnis 7 : 3⁵⁹⁾. Dieses Rohgemisch wird ohne weitere Reinigung in die Triester **59/60** übergeführt.

¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃) von **58c**: τ = 2.5–2.8 (Ar-H, m), 2.72 (2'-H, d, J_{1',2'} = 15.5 Hz), 3.66 (1'-H, d, J_{1',2'} = 15.5 Hz), 4.49 (2-H, d, J_{2,3} = 7.5 Hz), 5.7–6.0 (3-H/4-H, m), 6.25 (OCH₃, s), 8.40 (CH₃, s).

¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃) von **58t**: τ = 2.5–2.8 (Ar-H, m), 2.83 (2'-H, d, J_{1',2'} = 15.5 Hz), 3.73 (1'-H, d, J_{1',2'} = 15.5 Hz), 4.61 (2-H, m), 6.0–6.3 (3-H/4-H, m), 6.25 (OCH₃, s), 8.30 (CH₃, s).

5c-[2-(Methoxycarbonyl)vinyl]-5t-methyl-2c-phenyl-tetrahydro-3r,4c-furandicarbonsäure-dimethylester (**59**) und 5t-[2-(Methoxycarbonyl)vinyl]-5c-methyl-2t-phenyl-tetrahydro-3r,4c-furandicarbonsäure-dimethylester (**60**): 750 mg des Rohgemisches der beiden Anhydride **58c,t** werden in Methanol 3 h rückfließend erhitzt. Das Methanol wird abdestilliert, der Rückstand in Ether aufgenommen und mit etherischer Diazomethanlösung bis zur Beendigung der N₂-Entwicklung versetzt. Nach der präp. Schichtchromatographie isoliert man neben 30 mg nicht umgesetzten Epoxids **10** 140 mg (18%) *trans*-Triester **60** und 310 mg (40%) *cis*-Triester **59** (die Ausbeuten sind bezogen auf umgesetztes **10**). Die nach der Chromatographie schon kristallin anfallenden Triester **59** und **60** werden zur Reindarstellung aus Ether/Petrolether-Gemischen umkristallisiert. Die Gesamtausb. an **59/60**, bez. auf umgesetztes **10**, beträgt 58%.

59: Schmp. 94°C. - IR (KBr): 2950, 2840, 1740, 1720, 1660, 1430, 1345, 1310, 1275, 1190, 1160, 1090, 1010, 980, 750, 700 cm⁻¹. - ¹H-NMR: Tab. 6.

60: Schmp. 86°C. - IR (KBr): 2950, 1740, 1720, 1660, 1430, 1360, 1290, 1210, 1080, 1010, 755, 700 cm⁻¹. - ¹H-NMR: Tab. 6.

C₁₉H₂₂O₇ (362.4) Ber. C 62.98 H 6.12

59: Gef. C 63.07 H 6.27

60: Gef. C 63.02 H 6.30

Umsetzung von **11** mit MSA: 360 mg (1.65 mmol) **11** werden mit 1.00 g (10.20 mmol) MSA in 2.5 ml Brombenzol 2 h auf 156°C erhitzt. Das Brombenzol wird bei 15 Torr und das über-

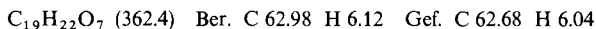
schüssige MSA bei 0.5 Torr abdestilliert. Im Rückstand befinden sich laut $^1\text{H-NMR}$ -Analyse die Anhydride **64c** und **64t** im Verhältnis 55 : 45⁵⁹. Dieses Rohgemisch wird ohne weitere Reinigung in die Triester **65**, **66** übergeführt.

$^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) von **64c**: $\tau = 2.4-2.8$ (Ar-H, m), 3.08 (2'-H, d, $J_{1',2'} = 15.5$ Hz), 3.91 (1'-H, d, $J_{1',2'} = 15.5$ Hz), 4.76 (2-H, d, $J_{2,3} = 7.0$ Hz), 6.2-6.4 (3-H/4-H, m), 6.16 (OCH₃, s), 8.32 (CH₃, s).

$^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) von **64t**: $\tau = 2.4-2.8$ (Ar-H, m), 3.02 (2'-H, d, $J_{1',2'} = 15.5$ Hz), 3.76 (1'-H, d, $J_{1',2'} = 15.5$ Hz), 4.65 (2-H, m), 6.2-6.4 (3-H/4-H, m), 6.19 (OCH₃, s), 8.32 (CH₃, s).

5t-[2-(Methoxycarbonyl)viny]l]-5*c*-methyl-2*c*-phenyl-tetrahydro-3*r*,4*c*-furanicarbonsäure-dimethylester (**65**) und *5c*-[2-(Methoxycarbonyl)viny]l]-5*t*-methyl-2*t*-phenyl-tetrahydro-3*r*,4*c*-furanicarbonsäure-dimethylester (**66**): Das Rohgemisch der beiden Anhydride **64c,t** (s. o.) wird über Nacht in Methanol bei Raumtemp. stehengelassen, das Methanol i. Vak. abdestilliert und das Rohgemisch an SiO₂ (30 g, Säulendurchmesser 1.5 cm, Ether/Petrolether (2 : 1)) chromatographiert. Die 1. Fraktion (130 mg) besteht nach Aussage des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums aus **64c** und dem Halbesther von **64t**. Die 2. Fraktion (180 mg) setzt sich aus dem Gemisch der Halbesther von **64c,t** zusammen und die 3. Fraktion (110 mg) aus dem Halbesther des Anhydrids **64c**. Alle Fraktionen werden jeweils in Ether aufgenommen und mit etherischer Diazomethanlösung bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung versetzt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels werden die Rückstände durch präp. DC (SiO₂, Schichtdicke 1 mm, Ether/Petrolether (5 : 2), R_F -Werte 0.61 (**65** und **66**) bzw. 0.34 (**64c**)) aufgetrennt. Dabei werden aus der 1. Fraktion 40 mg (7%) Triester **66** und 70 mg (14%) Anhydrid **64c** isoliert. Die 2. Fraktion liefert ein Gemisch der Triester **65** und **66** im Verhältnis 1 : 3 (150 mg, 26%). Aus der Fraktion 3 werden 90 mg (15%) Triester **65** isoliert, welcher aus Ether auskristallisiert. **66** fällt als farbloses Öl an. Aus der konzentrierten etherischen Lösung des Gemisches **65/66** kristallisiert der Triester **65** aus. Die Gesamtausb. an **65/66**, bez. auf umgesetztes Ausgangsepoxyd **11**, beträgt 62%. Für die dem Gemisch entnommenen $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **66** vgl. Tab. 6.

65: Schmp. 124°C (Ether). — IR (KBr): 2960, 2880, 1750, 1715, 1660, 1430, 1380, 1300, 1210, 1160, 1015, 860, 755, 700 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$: Tab. 6.



cis- und *trans*-5-(2,2-Dicyanviny]l)-2-phenyl-2,3-dihydro-3,4-furanicarbonsäure-dimethylester (**68** und **69**): 500 mg (2.55 mmol) **20** werden mit 2.00 g (14.08 mmol) ADM und 0.5 ml Benzol im abgeschmolzenen Glasrohr 30 min auf 130°C erhitzt. Das Rohgemisch wird durch Säulenchromatographie (20 g Kieselgel, Säulendurchmesser 1 cm, Toluol/Essigester (10 : 1)) aufgetrennt. Die 1. Fraktion enthält 70 mg **30** und überschüssiges ADM, die 2. Fraktion 60 mg (7%) eines 3 : 1-Gemisches der Addukte **68** und **69**, die zusammen auskristallisieren und bislang nicht rein isoliert werden konnten. Die $^1\text{H-NMR}$ -Daten (vgl. Tab. 6) sind dem Spektrum des Gemisches der beiden Isomeren entnommen.

cis- und *trans*-5-(2,2-Dicyanethyl)-2-phenyl-2,3-dihydro-3,4-furanicarbonsäure-dimethylester (**71** und **72**): 500 mg (2.55 mmol) **20** werden in 3.00 g (22.72 mmol) Maleinsäure-dimethylester 30 min auf 130°C erhitzt. Das Rohgemisch wird säulenchromatographisch (20 g SiO₂, Säulendurchmesser 1 cm, Toluol/Essigester (10 : 1)) gereinigt. Die 1. Fraktion enthält 30 mg des Dihydrofurans **30** und den Überschuß an Maleinester, die 2. Fraktion ein 1 : 1-Gemisch der Addukte **71** und **72** (120 mg, 16%). Durch präp. DC an SiO₂ (Schichtdicke 1 mm, Benzol/Essigester (8 : 1), R_F -Werte 0.32 (**72**) bzw. 0.29 (**71**)) werden Gemische erhalten, in denen **71** und **72** jeweils über 70% angereichert sind. — $^1\text{H-NMR}$ -Daten vgl. Tab. 6.

Bestimmung der Aktivierungsparameter der Umwandlung 12(13) → 23: Lösungen von jeweils ca. 100 mg **12** (oder **13**) in 0.3 ml C₆D₅Br werden nach Zusatz von 15 mg Cyclohexan als Standardsubstanz in einem zugeschmolzenen NMR-Röhrchen für definierte Zeiten in einem thermostati-

sierten Bad erhitzt (Temperaturkonstanz: $\pm 0.1^\circ\text{C}$). Aus den bei vier Temperaturen durch Integration der Olefinsignale erhaltenen Zeit/Umsatzpunkten werden die Geschwindigkeitskonstanten ermittelt (Tab. 7) und daraus ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger berechnet (die Fehlergrenzen beziehen sich nur auf statistische Abweichungen).

Tab. 7. Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsparameter der Umwandlung **12(13)** \rightarrow **23**

Temperatur ($^\circ\text{C}$)	k (10^5 s^{-1})	
148.7	0.38	$\Delta H^\ddagger = 28.7 \pm 0.9 \text{ kcal/mol}$
168.7	1.70	$\Delta S^\ddagger = -16 \pm 2 \text{ e.u.}$
188.6	7.26	
198.5	16.30	

Bestimmung der Aktivierungsparameter der Umwandlung 15 \rightarrow 26: Ca. $1.2 \cdot 10^{-4}$ molare Lösungen von **15** in wasserfreiem Acetonitril bzw. 2,2,4-Trimethylpentan (Isooctan) werden in abgeschmolzenen 5-ml-Ampullen definierte Zeiten erhitzt (Temperaturkonstanz: $\pm 0.2^\circ\text{C}$) und die Zeit/Umsatzpunkte UV-spektroskopisch durch Messung der Extinktionsabnahme bei 242 nm bzw. der -zunahme bei 275 nm bestimmt. Aus den Geschwindigkeitskonstanten (Tab. 8) werden ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger berechnet (die Fehlergrenzen beziehen sich auf statistische Abweichungen).

Tab. 8. Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsparameter der Umwandlung **15** \rightarrow **26**

Temperatur ($^\circ\text{C}$)	$k_{(\text{CH}_3\text{CN})}$ (10^4 s^{-1})	Temperatur ($^\circ\text{C}$)	$k_{(\text{Isooctan})}$ (10^4 s^{-1})
120.0	0.836	119.9	0.484
130.0	1.80	129.9	1.196
140.0	4.45	139.9	2.92
150.0	11.00	149.9	6.54
ΔH^\ddagger (kcal/mol)	27.7 ± 1.2		27.9 ± 0.2
ΔS^\ddagger (e.u.)	-7.4 ± 3		-7.7 ± 0.5