

Zur Thermolyse von Verbindungen mit geometrisch fixierter Vinyloxiran-Einheit: Stereospezifische Synthese von 4,5-anellierten *cis*- und *trans*-2,3-Dihydrofuranen

Wolfgang Eberbach *, Wilhelm Seiler und Hans Fritz

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

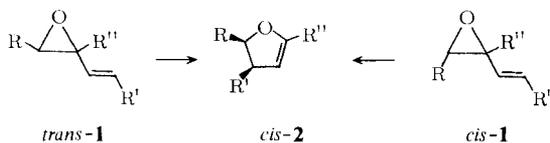
Eingegangen am 28. Mai 1979

Die konformativ fixierten Vinyloxirane **7c–f**, **8a–f** und **9b–d** wandeln sich thermisch mit Ausbeuten zwischen 50 und 80% in die bicyclischen Ether **23–25** um. Ausgehend von den an der Vinylgruppe monosubstituierten Spiro-Derivaten **c–f** erfolgt die Ringerweiterungsreaktion mit hoher Stereospezifität zu 4,5-anellierten *cis*- (**c/e**) bzw. *trans*-2,3-Dihydrofuranen (**d/f**). Beim Erhitzen von **8b** und **9b** in Gegenwart von Fumarsäuredimethylester entstehen neben den Isomeren **24b** bzw. **25b** jeweils zwei Cycloaddukte im Verhältnis 10:1, denen die Strukturen **29/31** und **30/32** zugeordnet werden. Als Zwischenstufen werden Oxapentadienyl-Dipole (**3**) angenommen, in welchen die Rotation um C/O-Bindungen energetisch günstiger ist als die um C/C-Bindungen. Die Aktivierungsparameter der Umwandlung **8b** → **24b** werden bestimmt und im Zusammenhang mit denen einiger analoger Ringerweiterungen diskutiert.

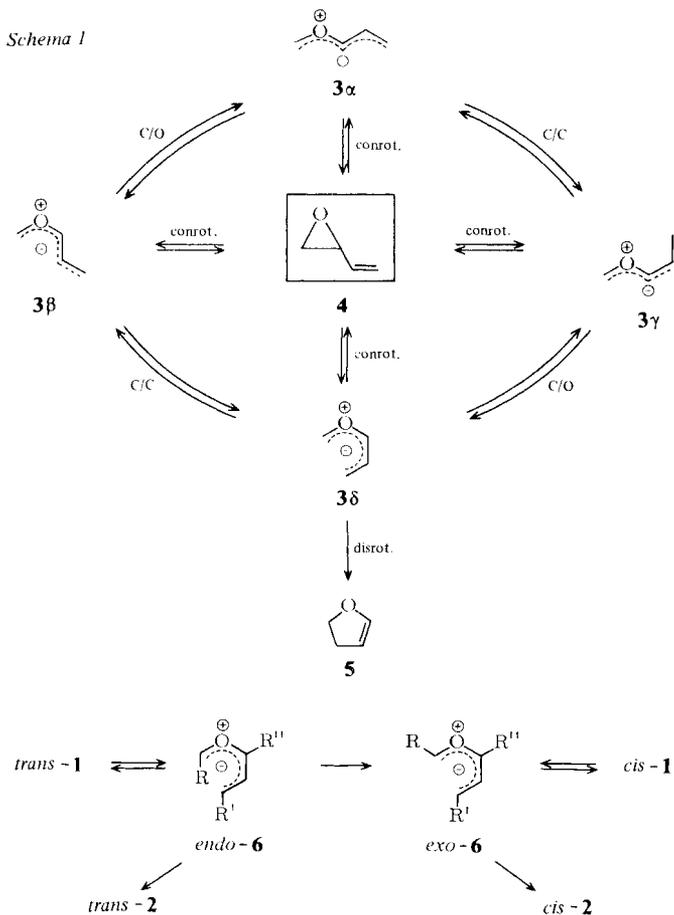
Thermolysis of Compounds with a Geometrically Fixed Vinyloxirane Unit: Stereospecific Synthesis of 4,5-Fused *cis*- and *trans*-2,3-Dihydrofurans

The conformationally fixed vinyloxiranes **7c–f**, **8a–f**, and **9b–d** are transformed thermally into the bicyclic ethers **23–25**. Starting with the spiro-derivatives **c–f**, which are monosubstituted at the vinyl group, the ring expansion takes place with high stereospecificity leading to 4,5-fused *cis*-(**c/e**) and *trans*-2,3-dihydrofurans (**d/f**), respectively. On heating **8b** and **9b** in the presence of dimethylfumarate besides the isomerisation to **24b/25b** two cycloadducts are formed in each case to which the structures of **29/31** and **30/32** have been assigned. Oxapentadienyl dipoles (**3**) are proposed as intermediates in which the rotation of C/O-bonds is energetically more favorable than rotation of C/C-bonds. The activation parameters for the transformation **8b** → **24b** are determined and discussed together with the reported data of some analogous ring expansion reactions.

Das Furangerüst ist wegen seines häufigen Vorkommens in Naturstoffen ein wichtiges Strukturelement, für dessen Darstellung zahlreiche Methoden zur Verfügung stehen¹⁾. Eine erst in jüngster Zeit genauer studierte Synthesemöglichkeit für eine der reduzierten Formen des Heterocyclus, des 2,3-Dihydrofurans, besteht in der intramolekularen Ringerweiterung von Vinyloxirananen²⁾. Die Vorteile dieses Verfahrens, das formal der Vinylcyclopropan-Cyclopenten-Isomerisierung entspricht, liegen in dem relativ leichten Zugang der Ausgangsverbindungen, den meist guten Reaktionsausbeuten sowie in der für Derivate des allgemeinen Typs **1** nachgewiesenen hohen *cis*-Stereoselektivität (Bildung von Produkten der Struktur **2**)^{2,3)}.



Für die Umwandlung **1** → **2** wird ein Mechanismus angenommen (vgl. das für die Grundreaktion **4** → **5** formulierte Schema 1), bei dem zunächst die C/C-Bindung des Oxiranrings conrotatorisch⁴⁾ zu einem der vier planaren konjugierten Carbonylylide **3α**–**3δ** geöffnet wird (diese Annahme ist durch Abfangexperimente belegt^{5–7)} und von diesen der *syn*-konfigurierte 6e-Dipol **3δ** disrotatorisch zu **5** cyclisiert²⁾. Bei dieser Reaktionssequenz ist ungewiß, aber auch unerheblich, ob **3δ** direkt aus **4** gebildet wird oder – wie im Schema 1 eingezeichnet – über Bindungsrotationen aus **3β** bzw. **3γ**. Wichtiger für die Stereochemie in den Dihydrofuranen bei Einsatz von substituierten Substraten wie **1** sind mögliche Rotationen um terminale Bindungen der Ylide **6**, da



z. B. eine *exo/endo*-Äquilibrierung der Reste R zu einem Gemisch der *cis*- und *trans*-Isomeren von **2** führen würde. In der Tat läßt sich die Bildung des *cis*-Dihydrofurans **2** ausgehend von *cis*- oder von *trans*-Vinyloxirane **1** plausibel damit deuten, daß das aus *trans*-**1** erzeugte Primärylid *endo*-**6** vor dem Ringschluß zu *trans*-**2** durch schnelle C/O-Rotation in das direkte Ringöffnungsprodukt von *cis*-**1** (*exo*-**6**) übergeht und dieses anschließend zu dem beobachteten *cis*-**2** cyclisiert. Im Einklang mit Untersuchungen an einfachen Carbonylyliden⁴⁾ spielt eine *exo* → *endo*-Isomerisierung (zumindest im Falle von R = Aryl) wegen der sterisch ungünstigen Situation in der *endo*-Form keine nennenswerte Rolle.

In Ergänzung mechanistischer Untersuchungen und zur Erweiterung des präparativen Anwendungsbereichs der Vinyloxiran-Dihydrofuran-Umwandlung haben wir die Thermolyse der Vinylspirooxirane **7c** – **f**, **8a** – **f** und **9b** – **d** studiert⁷⁾. Die geometrische Fixierung der *cis*-Konformation von C=C-Bindung und Oxiranring in den Spiroverbindungen reduziert hierbei die Anzahl der möglichen Primärylide auf zwei (Typ **3γ** und **3δ**) und erhöht damit die Wahrscheinlichkeit der Bildung des für die Cyclisierung zu dem Fünfring essentiellen *syn*-Oxapentadienyl-Dipols. Auf der anderen Seite sind in **7**–**9** die stereoelektronischen Voraussetzungen für eine konzertierte Ringerweiterung im Sinne einer antarafacialen [1,3]-C-Verschiebung⁸⁾ so günstig (*s-cis*- (**7**) bzw. *gauche*-Anordnung (**8**, **9**)), daß möglicherweise mit einer Änderung des Reaktionsmechanismus zu rechnen ist.



	a	b	c	d	e	f
R	H	CN	CN	H	CO ₂ CH ₃	H
R'	H	CN	H	CN	H	CO ₂ CH ₃

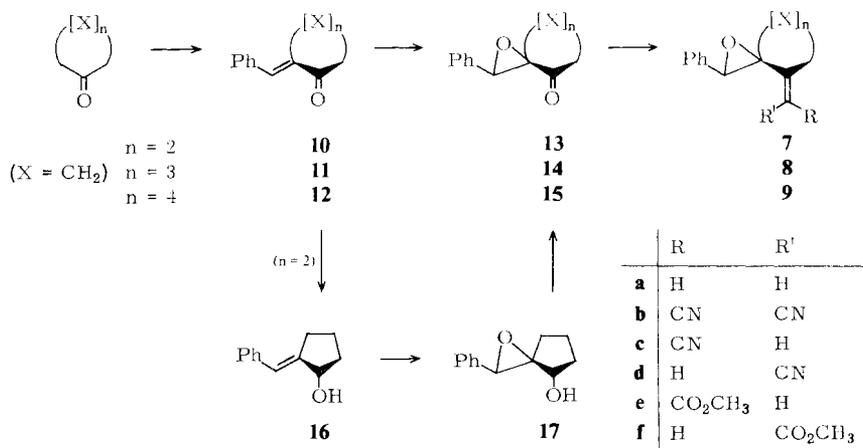
Die für diese Untersuchungen eingesetzten Verbindungen **7**–**9** enthalten am Oxiranring stets einen *trans*-ständigen Phenylrest und an der Vinylgruppe entweder zwei Wasserstoffe bzw. Nitrilfunktionen (**a/b**) oder jeweils einen Cyan- bzw. Estersubstituenten in *cis*- (**d/f**) oder in *trans*-Stellung zur Spiro-Position (**c/e**). Von besonderem Interesse für den stereochemischen Verlauf der erwarteten Ringerweiterung sind die an der C=C-Bindung *cis*-monosubstituierten Substrate **d** und **f**, deren Umwandlung zu Dihydrofuranen – bei einem Mehrstufenprozeß – über dipolare Zwischenstufen des Typs **6** ablaufen sollte, in welchen der Rest R' jedoch die sterisch ungünstige *endo*-Position einnimmt. An Hand der gebildeten Produkte erhoffen wir Aufschluß darüber, ob die konfigurative Stabilität dieser Spezies dennoch groß genug ist, um eine Cyclisierung zum Fünfring ohne vorherige C/C-Rotation zu gewährleisten.

Synthese der Vinylspirooxirane

Als Ausgangsmaterialien für die gewünschten Verbindungen dienten in allen Fällen die entsprechenden Cycloalkanone, welche auf dem in Schema 2 skizzierten Wege über

die Benzylidencycloalkanone **10** – **12**⁹⁾ und die Epoxyketone **13** – **15**^{9–11)} zu den Spiroxiranen **7** – **9** umgesetzt wurden. Schwierigkeiten traten nur bei dem Fünfringvertreter auf, da – im Einklang mit früheren Literaturberichten^{9,12)} – die direkte Epoxidierung des Benzylidencyclopentanons **10** nicht gelingt (es tritt Baeyer-Villiger-Oxidation ein)¹²⁾ und deshalb ein Umweg über den Alkohol **16** eingeschlagen werden muß; ausbeuteliminierender Schritt in dieser Sequenz ist die mit *N*-Bromsuccinimid durchgeführte Oxidation von **17**, welche nur zu 16% das Oxiran-Derivat **13** liefert.

Schema 2



Tab. 1. Verhältnis der *E/Z*-Isomeren bei der Horner-Wittig-Olefinierung der Epoxyketone **13** – **15**

Epoxyketon	Vinyloxiran	Verhältnis ^{a)}		Gesamtausb. ^{b)} %
		c/d	e/f	
13	7	31:20	40:30	ca. 50
14	8	45:55	10:50	ca. 90
15	9	60:30		ca. 80

a) ¹H-NMR-spektroskopisch aus dem Rohgemisch ermittelt.

b) Durchschnittswerte, nicht optimiert.

Mit Ausnahme der durch basenkatalysierte Kondensation mit Malonsäuredinitril zugänglichen Dicyanverbindungen der **b**-Reihe werden die Vinyloxirane durch Wittig-**(8a)** bzw. Horner-Wittig-Olefinierung¹³⁾ der entsprechenden Spiroketone hergestellt, wobei deren Reaktivität von **13** über **14** zu **15** merklich abnimmt¹⁴⁾ (vgl. exp. Teil). Die stets als Diastereomergemische anfallenden C-1'-monosubstituierten Reaktionsprodukte **c** – **f** konnten bis auf die Monoester **7e/7f** durch präparative Schichtchromatographie rein isoliert werden. Das *cis/trans*-Verhältnis der Isomeren, das sich auch im Falle des nicht getrennten Paares problemlos ¹H-NMR-spektrometrisch bestimmen läßt (s. u.), variiert bei diesen Umsetzungen überraschend stark: während bei **7** und – noch deutlicher – bei **9** jeweils das *E*-Isomere **c** bzw. **e** überwiegt, werden bei den Cyclohexan-Derivaten **8** die *Z*-Produkte **d** und vor allem **f** bevorzugt gebildet

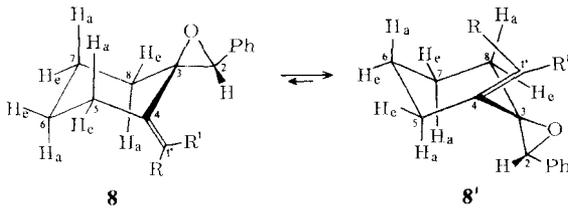
(Tab. 1). Diese scheinbare Inkonsistenz dürfte allein auf sterische Einflüsse zurückzuführen sein, welche wegen der Flexibilität der Systeme **8/9** nur ungenau abgeschätzt werden können.

Die Struktur der Spirooxirane 7 – 9; Diskussion der ¹H- und ¹³C-NMR-Daten

Die Konstitution der auf den übersichtlichen Synthesewegen zugänglichen Vinyloxirane ist durch die üblichen analytischen Daten abgesichert (exp. Teil). Bezüglich der Konfiguration der Zentren C-2 und C-1' war aus der Literatur lediglich bekannt, daß die Epoxidierung des Enons **11** mit alkalischer Hydroperoxidlösung ausschließlich zu dem Diastereomeren **14** führt¹¹). Es ist plausibel, die sich daraus ergebende *trans*-Anordnung der Phenylgruppe (bezüglich der exocyclischen C=C-Bindung) in **8** auch für das analog hergestellte Vinylspirooxiran **9** anzunehmen. Im Falle des Oxaspiro[2.4]heptans **7** folgt die Stellung des aromatischen Restes direkt aus der Reaktionssequenz **10** → **16** → **17** → **13** → **7**, da hierbei die Epoxidierung **16** → **17** mit Persäure durchgeführt wird und diese zweifelsfrei unter Retention verläuft^{15,16}).

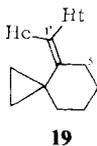
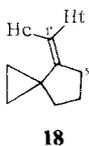
Eine weitere Stütze für die stereochemische Zuordnung an C-2 und zugleich Hauptkriterium für die konfigurative Festlegung der Vinylsubstituenten in den Derivaten **c – f** sind die ¹H- und ¹³C-Kernresonanzdaten, die in den Tabellen 2 – 4 zusammengestellt sind. Die in Tab. 4 angegebenen Zuordnungen der ¹³C-Signale wurden – soweit sie nicht aus chemischen Verschiebungen und Intensitäten der Signale folgen – durch selektive Protonen-Entkopplungsexperimente, in einigen Fällen auch aus protonenentkoppelten Spektren getroffen.

Da für die Sechsringverbindungen **8** vollständige Daten der gesamten Reihe **a – f** vorliegen, sei die konfigurative Zuordnung an diesen Beispielen diskutiert.



Die Konformationen solcher Cyclohexan-Derivate lassen sich angenähert durch die beiden Sesselstrukturen **8** und **8'** wiedergeben, wobei bei Raumtemperatur rascher Austausch zwischen den Konformeren anzunehmen ist. Bei der verwandten Verbindung **19** führt z. B. der Austausch zwischen zwei Konformationen gleicher Energie zum Auftreten eines ¹H-NMR-Spektrums, das einem System mit zweizähliger Symmetrie entspricht¹⁷).

	¹ H-NMR ¹⁷⁾					
	δ-Werte		J (Hz)			
	1'-Hc	1'-Ht	5-H	1'c,5	1't,5	1'c, 1't
18	4,16	4,46	2,40	2,32	1,98	0,4
19	4,45	4,47	2,20	-0,73	-1,25	2,26



Tab. 2. ¹H-NMR-Daten der Spirooxirane **7c–f**, **8e**, **f** und **9b–d** (90 MHz, CDCl₃)

Oxiran	δ-Werte								J (Hz)
	1'-H	2-H	5e-H	5a-H	6-H/7-H/8-H/9-H	CO ₂ CH ₃	Ph-H	1',5e	
7c	5.23	3.94		2.9–2.6	2.1–1.4		7.4–7.1	2.6	2.6
7d	5.30	4.65		2.7–2.5	2.0–1.2		7.4–7.2	2.2	2.2
7e	5.67	3.94	2.92		2.0–1.2	3.69	7.5–7.1	2.6	2.6
7f	5.87	4.90	2.53	2.53	2.0–1.2	3.69	7.5–7.1	1.9	1.9
8e	6.03	3.73	3.97	2.15	2.0–1.0	3.68	7.3		1.8
8f	5.65	4.10	2.53	2.31	2.0–1.2	3.70	7.5–7.2		2.4 ^{a)}
9b		4.17		3.0–2.7	2.1–1.2		7.5–7.3		
9c	5.50	3.73		3.0–2.3	2.0–1.2		7.4–7.1		0.9
9d	5.22	4.17		2.8–2.2	2.0–1.2		7.5–7.2		2.7 ^{a)}

^{a)}[J_{1',5a} + J_{1',5e}].

Tab. 3. ¹H-NMR-Daten der Oxaspiro[2.5]octane **8a–d** (360 MHz, CDCl₃)

H	Chemische Verschiebungen (δ-Werte)				Kopplungen (Hz) ^{a)}			
	8a	8b	8c	8d	8a	8b	8c	8d
1'(R)	4.79			5.23	1',5a		2.2	1.6
1'(R')	5.06		5.54		1',5e		0	0.8
2	3.83	4.14		4.22	5a,5e	14.0	14.5	14.5
5e	2.55	3.18	3.80	2.59	5e,6e	4.0	4.0	5
5a	2.21	2.54	2.27	2.38	5e,6a	4.0	4.0	5
6e	1.75	2.00	1.94		5e,7e	2.0	2.0	1
6a	1.38	1.68	1.45		5a,6a	12.5	11.5	10
7e	1.62	1.72	1.70		5a,6e	4.5	5.0	4.5
7a	1.22	1.35	1.22	1.35	8a,2	1.0	0.9	d)
8c	1.38	1.54	1.45	1.45	8a,6e	1.0	1.0	d)
8a	1.61	1.87	1.68	1.82–1.68		1.8		d)

^{a)} Näherungswerte nach Analyse erster Ordnung (± 0.2 Hz). – b) ⁴J_{trans} 1',5a. – c) ⁴J_{cis} 1',5a. – d) Werte aus den Spektren nicht zu entnehmen.

Tab. 4. ¹³C-chemische Verschiebungen in den Spiroverbindungen 7 – 9a,b)

C-Atom	Verbindung										
	7c	7d	8a	8b	8c	8d	8e	8f	9b	9c	9d
2	67.78	65.20	66.37	65.34	66.83	64.85	66.44	65.94	64.95	67.53	65.04
3	69.82	69.42	66.08	66.32	65.50	65.85	66.08	65.79	67.13	66.98	66.89
4	168.90	166.91	148.29	179.73	165.52	164.93	160.16	156.84	183.36	168.95	168.01
1'	90.50	90.37	106.24	82.44	91.78	92.17	111.26	113.84	86.26	94.33	96.32
5	31.31	33.86	35.06	35.53	32.92	36.27	29.71	36.47	34.14	32.86	34.34
6	21.07	21.17	26.66	26.78	25.62	27.13	25.89	28.52*	26.78**	30.19*	27.38*
7	26.68	27.90	24.70	23.50	24.04	23.84	24.15	23.95	25.98**	28.22	26.69*
8			28.92	29.33	28.22	29.31	28.95	29.76*	24.60**	24.20	25.15*
9									28.78*	30.31*	29.51
s-Ph	134.56	134.91	135.83	132.62	134.07	134.27	134.86	135.56	133.22	134.46	134.82
o-Ph	126.37	126.46	126.44	126.62	126.51	126.61	126.51	126.81	126.75	126.55	126.77
m-Ph	128.51	128.38	128.04	128.55	128.34	128.25	128.20	128.00	128.48	128.39	128.22
p-Ph	128.51	128.38	127.49	128.82	128.34	128.06	127.94	127.51	128.48	128.26	127.91
R/R'	116.73	115.19	111.95	111.95	116.68	116.06	167.41	166.59	111.27	116.97	116.28
				111.11			51.06	51.48	111.26		

a) In CDCl₃; δ-Werte in ppm (± 0.05 ppm) bei 25.2 MHz, interner Standard Tetramethylsilan (δ_{TMS} = 0 ppm), Konzentration ca. 50 mg/ml, Meßtemp. 303 K. – b) Die Zuordnung der mit einem oder zwei Sternchen gekennzeichneten δ-Werte ist innerhalb der Reihen jeweils vertauschbar.

Tab. 5. ¹³C-chemische Verschiebungen in den Methylencycloalkanen 20 – 22a)

C-Atom	δ-Werte								
	20a ^b)	20c ^c)	20b ^d)	21a ^b)	21c ^c)	21b ^d)	22a ^e)	22b ^d)	22c ^e)
1'	104.6	90.53	81.4	106.6	92.03	82.6	110.8	95.06	84.8
1	153.3	174.16	192.4	150.0	168.70	185.0	151.9	171.58	188.8
2	33.1	33.54	36.2	35.6	33.19	34.8	36.5	34.44	36.3
3	26.7	26.35*	26.0	28.5	27.98*	28.0	29.8*	29.52*	29.1*
4	26.7	25.89*	26.0	26.5	25.64	25.1	28.8*	27.58*	26.2*
5	33.1	34.59	36.2	28.5	27.60*	28.0	28.8*	26.63*	26.2
6				35.6	35.98	34.8	29.8*	29.22*	29.1*
7							36.5	37.27	36.3
CN		117.32	111.9		116.94	111.7		117.16	112.0

a) Die Zuordnung der mit einem Sternchen gekennzeichneten δ-Werte ist unsicher. – b) Lit.¹⁹⁾, – c) Diese Arbeit; Meßbedingungen s. Angaben bei Tab. 4. – d) Lit.²⁰⁾, – e) Lit.²¹⁾.

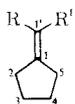
Eingehende protonenspektroskopische Untersuchungen bei 90, 360 und 400 MHz ergaben, daß bei den Spirooctanen **8a**–**f** stets eine Konformation stark bevorzugt ist. Dies folgt in erster Linie aus den für je ein axiales und ein äquatoriales Proton typischen Kopplungskonstanten der Wasserstoffe an C-5 (vgl. dazu Tab. 2 und 3). Während für **8a** und **8c** auf praktisch ausschließliches Vorliegen eines Konformeren geschlossen werden kann, deuten die Daten für **8b** und **8d** auf eine sehr starke Bevorzugung (>80%) einer der beiden Strukturen. Daß **8'** diese Konformation sein muß, ergibt sich nicht nur aus Modellbetrachtungen (in **8** besteht eine massive sterische Hinderung zwischen dem Oxiranproton und dem Rest R'), sondern auch in überzeugender Weise aus der Beobachtung einer Vierbindungskopplung von ca. 1 Hz zwischen 2-H und dem axialen Proton an C-8 im Falle der Derivate **8a**–**c**, für welche die Signale sicher zugeordnet werden können. Kopplungen dieser Art, für die ein W-Pfad Voraussetzung ist, wurden an ähnlichen Verbindungen bekannter Geometrie beobachtet¹⁸⁾.

Tab. 6. Substituenteneffekte der Nitril- und Estergruppen auf ¹H- und ¹³C-chemische Verschiebungen in den Verbindungen **8c**–**8f**^{a)}

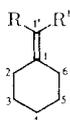
C-/H-Atom	8c	8d	8e	8f
C-1'	–14.46	–14.07	5.02	7.60
1'-H	0.48	0.44	0.97	0.86
C-4	17.23	16.64	11.87	8.55
C-5	–2.14	1.21	–5.35	1.41
5-He	0.62	0.04	1.42	0.02
5-Ha	0.06	0.17	0.06	0.10
C-2	0.46	–1.52	0.07	–0.43
2-H	–0.03	0.39	–0.10	0.27

a) Angegeben sind die Differenzen der ¹³C- und ¹H- δ -Werte zwischen der betrachteten Verbindung und **8a** (vgl. Tab. 2–4).

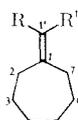
In eindeutiger und völlig konsistenter Weise folgt die konfigurative Zuordnung an C-1' und die Bestätigung der „*trans*“-Stellung des Phenylrestes aus den in Tab. 6 zusammengestellten Substituenteneffekten der Nitril- bzw. Estergruppen auf ¹H- und ¹³C-chemische Verschiebungen. Dabei spiegeln die Effekte auf die chemischen Verschiebungen von C-1', 1'-H und C-4 (α - und β -Effekte) in erster Linie den elektronischen Einfluß der Substituenten wider und zeigen keine starke Abhängigkeit von der Stereochemie. Die Substituenteneffekte γ - und δ -ständiger Gruppen weisen hingegen eine ausgeprägte Abhängigkeit von der relativen Anordnung der jeweiligen Reste auf. So lassen die beträchtlichen Verschiebungen, die C-5 und 5-H in **8c** bzw. **8e** erfahren, nur den Schluß zu, daß in diesen Verbindungen der Substituent *syn*-ständig zur allylischen Methylengruppe angeordnet ist. Effekte ähnlicher Größe werden auch in den zum Vergleich aufgeführten Verbindungen **20**–**22** beobachtet (vgl. Tab. 5). Andererseits sprechen die in **8d** und **8f** gemessenen Unterschiede hinsichtlich der chemischen Verschiebungen von C-2 und 2-H zugunsten der *syn*-Stellung des Substituenten zum Oxiranring. Eine weitere Stütze für diese Zuordnung bilden die Allyl-Kopplungen $J_{1',5}$, deren Werte – im Einklang mit experimentellen Befunden und theoretischen Vorstellungen¹⁷⁾ – die erwartete stereochemische Abhängigkeit zeigen.



20



21



22

	R	R'
a	H	H
b	CN	CN
c	CN	H

Die recht geringe Beeinflussung der δ -Werte der aromatischen C-Atome durch die C-1'-Substituenten spricht ebenso wie die schon erwähnte W-Kopplung zwischen 2-H und 8a-H für die an C-2 angenommene *trans*-Anordnung der Phenylgruppe.

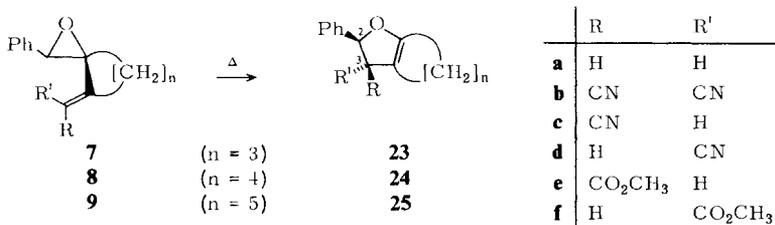
Für die Oxaspiro[2,4]heptane **7**, die im Gegensatz zu dem System **8** in einer relativ starren Konformation (mit fast planarem Cyclopentanring) vorliegen müssen, können die Zuordnungen in ähnlicher Weise aus den Differenzen der chemischen Verschiebungen eines Isomerenpaares gewonnen werden. So treten zwischen den Paaren **7c/7d** und **7e/7f** Differenzen für 5-H (0.2–0.4 ppm) und C-5 (+ 2.55 ppm für **7c/7d**) sowie für 2-H (0.71–0.96 ppm) und C-2 (– 2.58 ppm für **7c/7d**) auf, welche die gleiche Richtung wie die von **8** haben. Die gegenüber den entsprechenden Verbindungen der **8**-Reihe größeren Effekte auf 2-H und C-2 lassen sich auf unterschiedliche geometrische Anordnung der Gruppe R' zurückführen und bezeugen damit klar die in erster Linie räumliche Natur dieser Substituenteneffekte. Auch die Allylkopplungen zeigen wieder die mit der getroffenen Zuordnung konsistente stereochemische Abhängigkeit (Tab. 2).

Für die Verbindungen **9c** und **9d** läßt sich die sterische Zuordnung an C-1' ebenfalls aus den Verschiebungsdifferenzen der Signale für C-5 (+ 1.48 ppm) und 5-H (0.2 ppm), sowie der für C-2 (– 2.49 ppm) und 2-H (0.44 ppm) ableiten. Aussagen über die Konformation dieser Derivate sind indes an Hand der vorliegenden Daten nicht zu treffen (wegen der höheren Flexibilität des carbocyclischen Ringes dürfte **9** in mehreren, energetisch nur wenig verschiedenen Vorzugskonformationen vorliegen).

Aus den chemischen Verschiebungen der Protonen an C-1' lassen sich Aussagen über die Auswirkung des Oxiranrings auf die Absorptionsfrequenz räumlich benachbarter Wasserstoffe gewinnen. In **7** hat der Heterocyclus praktisch keinen Einfluß, in **8** bewirkt er eine Tieffeldverschiebung (vgl. δ_{1-H} in **8a**; Tab. 3) und in **9** scheint ebenfalls eine Tieffeldverschiebung des *syn*-Protons (in **9c**) zu bestehen. Bei entsprechenden Cyclopropanverbindungen wird entweder eine Hochfeldverschiebung (vgl. **18**) oder kein Effekt (**19**) beobachtet. Im Einklang mit Befunden an anderen Oxiran-Derivaten übt daher das Heteroatom eine Tieffeldverschiebung aus²².

Thermolyse der Vinyl-spirooxirane²³

Die thermische Stabilität der Spirooxirane **7–9** hängt weniger von der Größe des carbocyclischen Ringes ab, sondern variiert vor allem mit der Substitution an der exocyclischen Doppelbindung: während die in dieser Position unsubstituierte Verbindung **8a** nach 30stündigem Erhitzen auf 180°C (in Isooctan) unverändert zurückgewonnen wird, wandeln sich die monosubstituierten Vertreter **7c–7f**, **8c–8f** und **9c, d** bei einer Temperatur oberhalb von ca. 160°C und die Dinitrile **8b/9b** schon bei 110–120°C langsam in Isomere um, welche als *cis*- bzw. *trans*-2,3-Dihydrofuran-Derivate (**23–25**) identifiziert wurden.



Präparativ besonders günstige Resultate werden unter den Bedingungen der Kurzzeitpyrolyse erhalten (vgl. exp. Teil), bei der die Ausbeute an Dihydrofuranen zwischen 50 und 80% beträgt (Tab. 7).

Aus stereochemischer Sicht ist bemerkenswert, daß alle Verbindungen der *c*-Reihe (*trans*-ständiger Vinylsubstituent) ganz überwiegend oder ausschließlich *cis*-2,3-Dihydrofurane liefern (**23c**, **24c**, **25c**), während die Vinylperoxide *d* bevorzugt in die diastereomeren Produkte mit *trans*-Anordnung von Phenylgruppe und Rest R übergehen (**23d**, **24d**, **25d**; vgl. Tab. 7). Gleiches gilt auch für die Monomethylester-Derivate **8e** und **8f** sowie wahrscheinlich ebenso für das Isomerenpaar **7e/7f**, welches zwar nur als Gemisch eingesetzt werden konnte, bei der Pyrolyse aber je nach Zusammensetzung zu der erwarteten Produktverteilung führt (in Tab. 7 sind die entsprechenden Werte für ein Beispiel angegeben).

Tab. 7. Produktverteilung bei der Kurzzeitpyrolyse der Vinylspiropiperane
7c – 7f, 8a – 8f und 9b – 9d

Vinyloxiran	Umsatz %	Ausb. ^{a)} %	2,3-Dihydro- furan	(<i>cis/trans</i>)
7c ^{b)}	100	50 ^{c)}	23c	(100/0)
7d ^{b)}	100	54 ^{c)}	23d	(0/100)
7e/7f (3:2) ^{b)}	100	ca. 50	23e/23f	(60/40)
8a ^{d)}	66	50	24a	
8b ^{d)}	100	70	24b	
8c ^{d)}	100	68	24c/24d	(90/10)
8d ^{d)}	96	65	24c/24d	(3/97)
8e ^{d)}	100	54	24e/24f	(95/5)
8f ^{d)}	96	55 ^{e)}	24e/24f	(3/97)
9b ^{d)}	100	80	25b	
9c ^{d)}	100	65	25c/25d	(90/10)
9d ^{d)}	100	60	25d	(0/100)

a) Nach schichtchromatographischer Abtrennung. – b) 280°C/10–15 s. – c) Zusätzlich ca. 15% der isomeren Spiroketone der Struktur **26** (vgl. Text). – d) 325°C/10–15s. – e) Zusätzlich ca. 1% Benzaldehyd nachgewiesen.

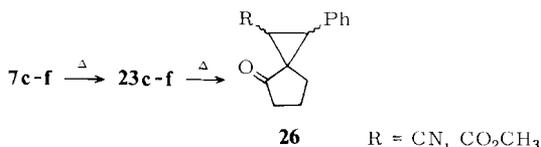
Trotz der relativ hohen Reaktionstemperatur von 280–320°C bei der Kurzzeitthermolyse (Verweilzeit ca. 15 s) treten nur im Falle der Fünfringverbindungen **7c** – **7f** neben den Ringerweiterungsisomeren **23** mit einem Anteil von ca. 15% Cyclopropylketone der Konstitution **26** als deren – in unabhängigen Experimenten nachgewiesene – Folgeprodukte auf²⁵⁾; nach Aussage des ¹H-NMR-Spektrums handelt es sich jeweils um Gemische der beiden *cis*- und einem der *trans*-Diastereomeren (eine Abtrennung

Tab. 8. ¹H-NMR-Daten der Dihydrofurane **23**–**25** (90 MHz, CDCl₃)

Verb.	δ-Werte								J (Hz) 2,3	
	2-H	3-H	4-H	5-H	6-H	7-H	8-H	CO ₂ CH ₃		Ph-H
23c	6.08	3.97	2.5–2.0	2.5–2.0	2.5–2.0				7.5–7.3	9.3
23d	6.05	3.62	2.5–1.4	2.5–1.4	2.5–1.4				7.5–7.2	7.3
23e	6.15	3.90	2.5–2.1	2.5–2.1	2.5–2.1			3.10	7.5–7.1	10.5
23f	6.22	3.6	2.4–2.1	2.4–2.1	2.4–2.1			3.70	7.5–7.1	7.0
24a^{a)}	5.42									8.3/10.1
24b	5.70		2.3–2.0	1.9–1.6	1.9–1.6	2.3–2.0			7.5–7.3	
24c	5.55	3.93	2.3–1.9	1.9–1.5	1.9–1.5	2.3–1.9			7.4–7.2	9.6
24d	5.65	3.68	2.4–1.9	1.9–1.5	1.9–1.5	2.4–1.9			7.4–7.2	7.5
24e	5.67	3.90	2.4–1.4	2.4–1.4	2.4–1.4	2.4–1.4		3.12	7.4–7.1	10.5
24f	5.78	3.58	2.3–1.9	1.9–1.5	1.9–1.5	2.3–1.9		3.73	7.4–7.2	7.2
25b	5.68		2.5–2.2	2.0–1.4	2.0–1.4	2.0–1.4	2.5–2.2		7.5–7.2	
25c	5.50	3.97	2.5–2.0	1.7–1.4	1.7–1.4	1.7–1.4	2.5–2.0		7.5–7.3	10.2
25d	5.53	3.70	2.5–2.0	1.9–1.5	1.9–1.5	1.9–1.5	2.5–2.0		7.5–7.3	8.4

a) Daten dem Gemischspektrum entnommen (Chromatographiefraktion: 66% **24a** + 34% **8a**); eindeutige Zuordnung nur für 2-H möglich.

wurde nur für die Nitrilverbindungen vorgenommen; vgl. exp. Teil). Bei der thermischen Reaktion des Monoesters **8f** ist erwähnenswert, daß im Rohprodukt eine zwar geringe, aber eindeutig nachweisbare Menge (ca. 1%) Benzaldehyd enthalten ist.

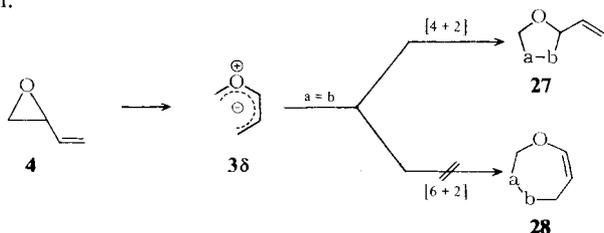


Die Molmasse und die Zusammensetzung der anellierten Dihydrofurane **23**–**25** sind durch die Massenspektren und Elementaranalysen belegt. Von den erwartungsgemäß sehr linienreichen IR-Spektren sei nur erwähnt, daß die Banden der Ring-C=C-Schwingungen im Einklang mit der Enolethergruppierung bei relativ hohen Frequenzen (ca. 1700 cm⁻¹) registriert werden²⁹).

Die Konstitutionszuordnung der Ringerweiterungsprodukte basiert im wesentlichen auf den Protonenresonanzspektren. Vor allem die beiden Wasserstoffe an C-2 und C-3 sind hinsichtlich ihrer chemischen Verschiebungen und Kopplungswerte charakteristisch für die Dihydrofuranstrukturen (Tab. 8): während die bei tieferem Feld auftretenden Absorptionen der zum Sauerstoff α -ständigen Kerne innerhalb der Reihen **23/24/25** nur unbedeutende Differenzen aufweisen (die im Vergleich zu **24/25** generell um ca. 0.5 ppm höheren δ -Werte für 2-H in den Verbindungen **23** sind möglicherweise auf eine effektivere, die polaren Resonanzformen der Enolether-Einheit begünstigende Einebnung des Bicyclo[3.3.0]octen-Systems zurückzuführen), sind die 3-H-Signale in den Verbindungen **d** und **f**, d. h. bei *cis*-Anordnung der Phenylgruppen, jeweils um ca. 0.3 ppm diamagnetisch verschoben. Diese Unterschiede, die auf dem Anisotropieeffekt des aromatischen Ringes beruhen³⁰ und – in noch stärkerem Maße – für die chemische Verschiebung der Methylesterprotonen in **23e** und **24e** beobachtet werden ($\Delta\delta = 0.60$ bzw. 0.61 ppm), sind ein sicheres Indiz für die *cis*(*trans*)-Konfiguration der Bicyclen **c/e** (**d/f**)². Zusätzlich gestützt wird diese Zuordnung durch die vicinalen Kopplungskonstanten $J_{2,3}$, die bei *cis*-Stellung der Protonen stets die größeren Werte annehmen ($\Delta J = 1.8 - 3.3$ Hz)³¹.

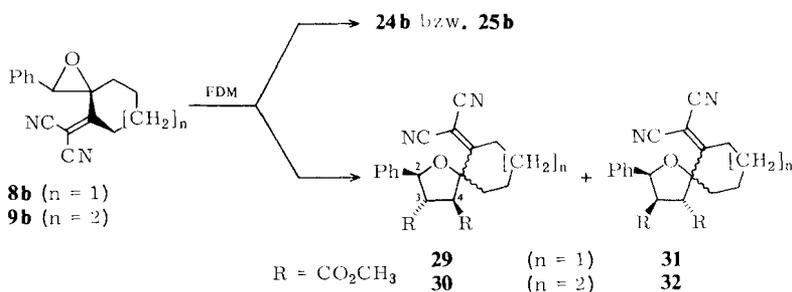
Cycloadditionen

In früheren Arbeiten haben wir bereits über Cycloadditionsexperimente mit verschiedenen substituierten, konformativ nicht festgelegten Vinyloxiranen (Typ **4**) berichtet^{2,3b}). Als wesentliches Resultat wurde hierbei gefunden, daß die Reaktionen über Carbonylylid-Zwischenstufen ablaufen und mit hoher Stereospezifität³²) zu fünfgliedrigen (**27**), nicht aber siebengliedrigen Oxacyclen (**28**) führen.



Im Zusammenhang mit der Frage nach dem Bildungsmechanismus der Dihydrofurane **23**–**25** (s. u.) erschien es notwendig, auch mit Vinyl-spirooxirane einige Abfangversuche durchzuführen. An dieser Stelle berichten wir über die Ergebnisse mit den beiden Dicyan-Verbindungen **8b** und **9b**, die die Isomerisierungsreaktion schon bei relativ niedriger Temperatur eingehen.

Bei der Umsetzung von **8b** und **9b** mit einem zehnfachen Überschuß an Fumarsäuredimethylester (FDM) im zugeschmolzenen Rohr ist nach 2,5 h bei 147°C (**8b**) bzw. 2,2 h bei 160°C (**9b**) kein Ausgangsprodukt mehr vorhanden. Nach schichtchromatographischer Aufarbeitung erhält man neben 40%/50% der Dihydrofurane **24b/25b** jeweils eine Fraktion, die aus zwei 1:1-Cycloaddukten im relativen Verhältnis ca. 10:1 besteht (Gesamtausbeute der Addukte 34 bzw. 31%). Eine vollständige Charakterisierung ist nur für die Hauptprodukte durchgeführt worden, die durch Kristallisation aus Ether/Hexan in reiner Form anfallen und denen wir die Strukturen **29** und **30** zugewiesen haben.



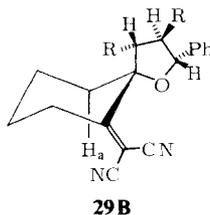
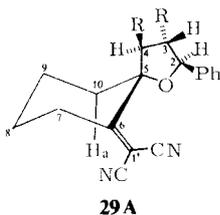
Während die Zusammensetzung und die Molmasse der Additionsverbindungen durch Elementaranalyse und Massenspektrum belegt werden, basiert die Strukturzuordnung im wesentlichen auf den Kernresonanzdaten. Im ^{13}C -Spektrum von **29** (exp. Teil) ist das Auftreten eines Signals bei $\delta = 176.55$ ein zuverlässiger Hinweis für das unveränderte Vorliegen der Dicyanmethylen-Einheit (d. h. die Bildung eines Siebenring-Adduktes vom Typ **28** kann eindeutig ausgeschlossen werden); dieser Wert für C-6 ist nur wenig verschieden von dem des entsprechenden Kerns C-4 in **8b** ($\delta = 179.73$).

Bezüglich der Stereochemie der Phenyl- und Estergruppen im Tetrahydrofuran-Teil ergibt sich die für **29** bzw. **30** formulierte Anordnung zweifelsfrei aus dem Befund, daß die C-3-Methylesterprotonen bei „normalem“ Feld absorbieren ($\delta = 3.76$ oder 3.74 bzw. 3.74 oder 3.69). Bei *cis*-ständigem Phenylring müßten die Signale wegen des diamagnetischen Anisotropieeffektes des aromatischen Ringes um ca. 0.5 ppm nach höherem Feld verschoben sein²⁾ (vgl. z. B. die Werte für **23e** und **24e** in Tab. 8). Die *trans*-Anordnung der beiden Estergruppen als sicher vorausgesetzt, ist somit die Konfiguration der Zentren an C-2, C-3 und C-4 festgelegt. Da die in geringerer Ausbeute anfallenden Reaktionsprodukte in beiden Fällen ein Estersignal bei hohem Feld aufweisen ($\delta = 3.20$ bzw. 3.17), ist die Annahme plausibel, daß es sich bei diesen Verbindungen um die isomeren Addukte **31** und **32** handelt.

Tab.9. $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Cycloaddukte **29** und **30** (CDCl_3 , 360 MHz)

H-Atom	Chemische Verschiebungen (δ)		H,H	Kopplungen (Hz)	
	29	30		29	30
2-H	5.27	5.16	2,3	8.0	9.8
3-H	3.61	3.94	3,4	4.5	7.5
4-H	3.77	3.64			
7-He	3.17	2.96	7e,7a	14	
7-Ha	2.35	2.55	7a,8a	14	
8-He	2.09		7a,8e	4.5	
8-Ha	1.54		7e,8a	4	
9-He	1.98 (?)	2.49 (1H)	7e,8e	2	
9-Ha	1.67	2.20 (1H)	7e,9e	2	
10-Ha	2.52	1.98 – 1.76 (3H)			
10-He	1.67	1.56 – 1.38 (3H)			
11-Ha/He					
OCH ₃	3.76/3.74	3.74/3.69			
Ar-H	7.63 (o)	7.62 (o)			
	7.40 (m)	7.38 (m)			
	7.37 (p)	7.38 (p)			

Noch nicht eindeutig geklärt ist jedoch die Geometrie an den Kohlenstoffatomen C-5 in **29/30**. Die bei 360 MHz vorgenommene $^1\text{H-NMR}$ -Analyse ergab, daß **29** ganz überwiegend in einer Vorzugskonformation vorliegt, in welcher der Fünfring-Sauerstoff sehr wahrscheinlich äquatorial angeordnet ist³³⁾ ($^1\text{H-NMR}$ -Daten in Tab. 9). In dieser Anordnung (die der von **8'** entspricht) sollte zwischen 4-H und 10-Ha dann eine Fernkopplung bestehen, wenn die in **29B** formulierte Konfiguration zutreffend ist. Da eine solche Kopplung aber nicht nachzuweisen ist (allerdings ist das Signal des 10-Ha Teil eines komplizierten Multipletts), weisen wir – mit allem Vorbehalt – dem Cycloaddukt **29** (und entsprechend auch **30**) eine Geometrie zu (**29A**), bei der die Phenylgruppe und die exocyclische Vinylgruppe *cis*-zueinander angeordnet sind. Eine solche Konfiguration resultiert aus der Addition des Fumaresters an die aus **8b/9b** durch conrotatorische C/C-Ringspaltung hervorgehenden Carbonylylide der allgemeinen Struktur **II** oder **III** (s. u.).

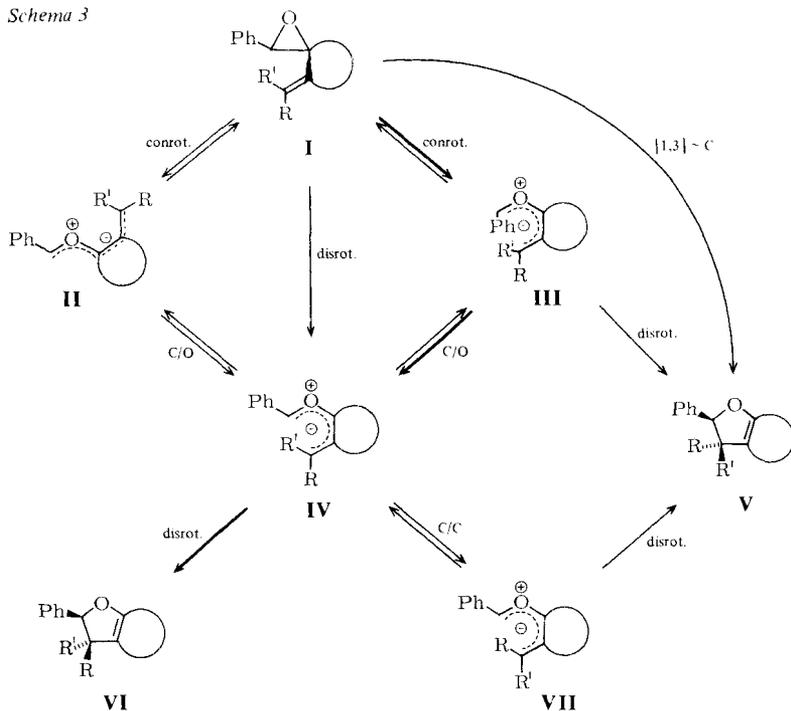


Diskussion

Die Ringerweiterung der Vinyl-spirooxirane **7** – **9** zu 2,3-Dihydrofuranen (**23** – **25**) ist eine präparativ nützliche Variante zur Darstellung derartiger bicyclischer Enolether. Die überraschend hohe Stereospezifität der Umwandlungen beruht offensichtlich nicht auf einem einstufigen Prozeß, d. h. auf einer – auf Grund der *s-cis*-fixierten Anordnung der Vinyloxiran-Einheit sterisch möglichen – antarafacialen [1,3]-C-

Verschiebung^{8,34}), da in diesem Falle alle Verbindungen des Substitutionstyps **I** zu den Isomeren **V** reagieren müßten, nicht aber zu den Dihydrofuranen **VI**, welche stets als Hauptprodukte isoliert werden (vgl. Schema 3). Zur Erklärung des experimentellen Befundes ist deshalb wie bei der Ringerweiterung von geometrisch flexiblen Vinyloxirane^{2,3b}) (Schema 1) eine Reaktionsfolge über dipolare Zwischenstufen zu diskutieren, bei der die Anordnung der Substituenten im Endprodukt bestimmt wird von der Stereochemie der jeweiligen Vorstufe (disrotatorischer Ringschluß des 6 π -Oxapentadienyl-Dipols)^{2,35}).

Schema 3



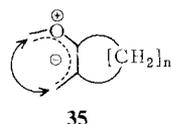
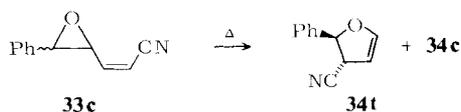
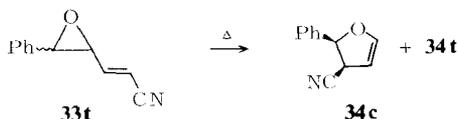
Von den beiden möglichen, durch conrotatorische C/C-Spaltung des Oxiranrings entstehenden Primäryliden **II** und **III** besitzt zwar das letztere die zur Fünfringbildung notwendige *syn*-Konfiguration, dennoch spielt der direkte Ringschluß **III** \rightarrow **V** offensichtlich keine oder nur eine sehr untergeordnete Rolle. Schneller ist die Isomerisierung zu dem Dipol **IV** (Drehung des Phenylrestes in die sterisch günstige *exo*-Position), welcher anschließend zu **VI** cyclisiert (vgl. die dicken Pfeile in dem vereinfachten Schema 3).

Im Gegensatz zu der in Carbonylyliden relativ leicht eintretenden C/O-Rotation³⁸) (z. B. **III** \rightarrow **IV** oder **II** \rightarrow **IV**) dürfte eine Äquilibrierung der Zwischenstufen **IV** und **VII** unter C/C-Rotation wegen der höheren konfigurativen Stabilität des Allylteils³⁹) nur geringe Wahrscheinlichkeit besitzen. In der Tat verlaufen auch die Umlagerungen derjenigen Vinyl-spirooxirane mit hoher Stereospezifität, bei welchen der *endo*-ständige Rest R' in der Vorstufe **IV** kein Wasserstoff ist (vgl. Tab. 7). Hierbei ist bemer-

kenswert, daß die Reaktionen nicht nur im Falle von $R' = \text{CN}$ (**7d**, **8d**, **9d**) so einheitliche Resultate liefern, sondern auch bei $R' = \text{CO}_2\text{CH}_3$ (z. B. **8f**); d. h. trotz massiver sterischer Hinderung in dem Ylid **IV** (zumindest bei planarer Anordnung des 6 π -Systems) bleibt auch in diesen Beispielen der Anteil der C/C-Rotation (**IV** \rightarrow **VII**) als Konkurrenzreaktion zur Cyclisierung (**IV** \rightarrow **VI**) mit einem oberen Wert von ca. 3% vernachlässigbar klein. Auch das Auftreten von ca. 10% der „falschen“ Dihydrofurane **24d** und **25d** (Typ **V**) bei der Thermolyse von **8c** bzw. **9c** ist deshalb eher auf eine direkte Cyclisierung im Sinne **III** \rightarrow **V** zurückzuführen als auf eine Bildung über **VII**, da hier zudem der sperrigere Rest in die *endo*-Position überführt werden müßte.

Als alternative Erklärung für die bevorzugte Umwandlung von Vinyloxiranen der Struktur **I** in Dihydrofurane **VI** lassen sich zwei weitere Mechanismen formulieren, bei denen die sterisch anspruchsvolle Zwischenstufe **III** nicht auftritt, sondern die Vorstufe **IV** entweder über **II** oder direkt aus **I** gebildet wird (vgl. Schema 3). Beide Reaktionswege halten wir zwar für weniger wahrscheinlich, da sowohl die C/O-Rotation im Sinne **II** \rightarrow **IV** (aus sterischen Gründen) als auch die disrotatorische Ringöffnung **I** \rightarrow **IV** (aus Gründen der Orbitalsymmetrie) sicherlich energetisch ungünstige Prozesse sind, ihre zumindest partielle Beteiligung ist jedoch nicht auszuschließen. Bezüglich der zweiten Möglichkeit sind Befunde von *Huisgen* und Mitarbeitern zu erwähnen, nach denen im Falle des *cis*- α -Cyanstilbens, welches durch conrotatorische C/C-Spaltung zu einem sterisch gehinderten Carbonylylid mit *endo*-ständigem Phenylring führt (Typ **III**), der energetische Unterschied zwischen den beiden Reaktionsarten so klein ist ($\Delta\Delta G^\ddagger = 0.5$ kcal/mol), daß die disrotatorische Ringöffnung zur nachweisbaren Konkurrenzreaktion wird^{4,41}; d. h. der Vorteil des „erlaubten“ Prozesses kann auf Grund sterischer Faktoren zugunsten des „verbotenen“ Modus ausgeglichen werden⁴².

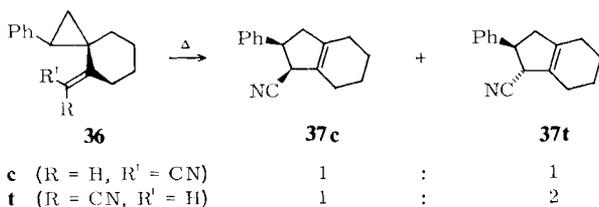
Versuche zur Bestimmung der Stereochemie in den Ringöffnungsprodukten von **8b** und **9b** durch Abfangexperimente waren insofern nicht eindeutig, als die relative Konfiguration der Zentren C-2 und C-5 in **29** bzw. **30** nicht zweifelsfrei festgelegt werden konnte. Allerdings scheint das überwiegende Auftreten von jeweils nur einem Cycloaddukt dafür zu sprechen, daß bei der Reaktion Carbonylylide der Struktur **II** oder **III** als Zwischenstufen auftreten; im anderen Fall müßte die – unwahrscheinliche – Annahme gemacht werden, daß entweder die disrotatorische Ringöffnung zu **IV** der dominierende Reaktionsweg ist oder daß schnelle Bindungsrotationen (**II/III** \rightarrow **IV**) der bimolekularen Reaktion vorgelagert sind⁴³.



Im Zusammenhang mit der hohen Stereospezifität bei der Ringerweiterung der Vinylspirooxirane 7–9 ist von Interesse, daß die thermische Reaktion der zur *c/d*-Reihe analog substituierten, jedoch nicht-überbrückten Vinyloxirane **33** zwar ausgehend von der *trans*-Verbindung ebenfalls relativ einheitlich (ca. 95%) zum *cis*-2,3-Dihydrofuran **34c** führt, bei Einsatz des Isomeren **33c** hingegen deutlich weniger selektiv zu einem 4:1-Gemisch von **34t** und **34c**⁴⁴⁾.

Eine mögliche Interpretation dieses Befundes geht von der Annahme aus, daß die konfigurative Stabilität des Oxapentadienyl-Systems durch eine Überbrückung (wie z. B. in **III** oder **IV**) erhöht wird, da die sterische Spannung zwischen R' und der Phenylgruppe bzw. dem Benzyl-H in diesen Yliden infolge Vergrößerung des Abstandes der terminalen C-Atome reduziert wird: während die an einfachen Modellen abgeschätzte Entfernung in **36** ca. 2.3 Å beträgt, wächst der Abstand in **35** je nach Anzahl der Brückenglieder auf ca. 2.5 Å (*n* = 5), 2.7 Å (*n* = 4) bzw. 2.9 Å (*n* = 3).

Daß das Spiro-System z. B. in **8** nicht schon für sich allein stereodirigierend wirkt, zeigen die Thermolyseergebnisse mit den von uns zum Vergleich synthetisierten Spirocyclopropylverbindungen **36c**, (⁷⁾: bei 365 °C wandelt sich **36c** völlig unselektiv, das *trans*-Isomere **36t** im Verhältnis 1:2 in die diastereomeren Hexahydroindene **37** um; die leichte Bevorzugung des thermodynamisch günstigeren *trans*-Produktes **37t** im letzteren Fall ist im Einklang mit Befunden bei der Umlagerung anderer Vinylcyclopropane mit ähnlichem Substitutionsmuster^{44,45)}.



An Hand der in Tab. 10 zusammengestellten Halbwertszeiten für einige Vinyloxiran-Dihydrofuran-Umwandlungen lassen sich bezüglich der relativen Reaktionsgeschwindigkeiten die folgenden Feststellungen treffen: (1) gravierende Unterschiede in den bei 180 °C ermittelten Zeiten bestehen weder zwischen den *cis*-/*trans*-Isomeren **8c**/**8d** noch innerhalb der Reihe Fünfring-, Sechsring-, Siebenring-Spirooxiran (**7c**/**8c**/**9c**), und auch nicht im Vergleich zu den flexiblen Derivaten **33c**/**33t**. Wegen der Komplexität der Reaktionsmechanismen sind die Differenzen der Halbwertszeiten mit Werten zwischen 95 und 570 min für konkrete Aussagen zu gering⁴⁶⁾. (2) Verglichen mit dem an der C=C-Bindung unsubstituierten Vertreter **8a**, welcher erst bei Temperaturen oberhalb von ca. 250 °C die Ringerweiterung (zu **24a**) eingeht, bewirkt die Einführung von einer bzw. zwei Nitrilgruppen in dieser Position eine drastische Senkung der Umwandlungstemperatur. Dieser Substituenteneffekt, der sich für **8b** vs. **8c**/**8d** ebenso wie für **9b** vs. **9c**/**9d** in einer Erniedrigung der Halbwertszeit bei 180 °C um den Faktor ca. 40 zu erkennen gibt, ist im vollen Einklang mit dem hier und schon früher^{2,3)} vorgeschlagenen Mechanismus über Ylid-Zwischenstufen; offensichtlich besteht schon im Übergangszustand der Ringöffnung eine sehr effektive Stabilisierung der entstehenden Zwischenstufe durch die terminalen Nitrilgruppen⁴⁷⁾. (3) Wie schon an anderer Stelle konstatiert²⁾, spielt das Lösungsmittel bei der Vinyloxiran-Dihydrofuran-Isomerisierung keine große Rolle: die Reaktion von **8b** verläuft in Deuteriobrombenzol und Deuterioacetonitril mit vergleichbarer Geschwindigkeit. Dieser Befund erinnert an ähnliche Beobachtungen bei 1,3-dipolaren Cycloadditionen⁴⁸⁾ und läßt sich ganz entsprechend

damit deuten, daß die Zwischenstufen – trotz der eindeutigen Substituenteneinflüsse – mit Grenzformen wie **II** oder **III** (vgl. Schema 3) nur ungenügend beschrieben werden (daß also das Dipolmoment, d. h. Ladungstrennung, dieser Spezies kleiner ist als erwartet). Andererseits könnte der durch polare Lösungsmittel zu erwartende reaktionsbeschleunigende Effekt bei der Ylid-Bildung (erster Schritt) auch kompensiert werden durch den entgegengesetzten Einfluß des Solvens auf den Ringschluß im letzten Schritt, bei dem die Ladungen wieder neutralisiert werden. Die für diese Deutung notwendige Annahme, daß die Geschwindigkeit der beiden Prozesse nicht signifikant verschieden ist, wird gestützt durch die mit **8b** und **9b** durchgeführten Abfangexperimente, bei welchen die Bildung der Cycloaddukte **29** bzw. **30** in dem gleichen Temperaturbereich erfolgt wie die Isomerisierung der Spirooxirane zu **24b/25b**⁴⁹⁾.

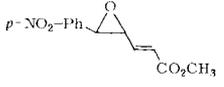
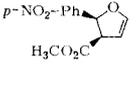
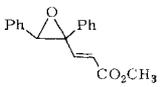
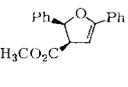
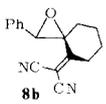
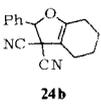
Tab. 10. Halbwertszeiten für einige Vinyloxiran-Dihydrofuran-Isomerisierungen^{a)}

Vinylspirooxiran	Lösungsmittel	Temp. °C	$t_{1/2}$ min
7c	C ₆ D ₅ Br	180	114
8b	C ₆ D ₅ Br	180	3
8b	C ₆ D ₅ Br	140	56
8b	C ₆ D ₅ Br	130	136
8b	CD ₃ CN	130	205
8b	C ₆ D ₅ Br	110	780
8c	C ₆ D ₅ Br	180	95
8d	C ₆ D ₅ Br	180	200
9b	C ₆ D ₅ Br	140	116
9b	C ₆ D ₅ Br	180	8
9c	C ₆ D ₅ Br	180	300
33t	C ₆ D ₅ Br	180	300
33c	C ₆ D ₅ Br	180	570

a) ¹H-NMR-spektrometrisch bestimmt mit Hexamethyldisiloxan als Standard.

Für die Umwandlung **8b** → **24b** haben wir aus den ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmten Halbwertszeiten bei 160, 140, 130 und 110 °C die folgenden Aktivierungsparameter rechnerisch ermittelt (Deuteriobrombenzol): $\Delta H^\ddagger = 28.1 \pm 0.4$ kcal/mol und $\Delta S^\ddagger = -7.8 \pm 1$ cal/grad mol. Eine Bewertung dieser Daten aus reaktionsmechanistischer Sicht wird dadurch kompliziert, daß experimentell nur das Brutto-Geschehen bis zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt ermittelt werden kann. Vergleicht man die bisher bekannten Werte für Vinyloxiran-Dihydrofuran-Isomerisierungen (Tab. 11), so sind neben dem erwarteten, die Aktivierungsbarriere erniedrigenden Effekt von Aryl- bzw. Ester- und Nitrilsubstituenten vor allem die Unterschiede in den Werten der Aktivierungsentropie bemerkenswert. Die bis zu 22 Entropieeinheiten betragenden Differenzen sind möglicherweise darauf zurückzuführen, daß von den beiden die Entropie am stärksten beeinflussenden Prozessen – der Ringöffnung des Oxirans bzw. der Cyclisierung des 1,5-Dipols zum Dihydrofuran – im Falle der Grundreaktion **4** → **5** der einleitende Schritt (ΔS^\ddagger positiv), im Falle der substituierten Derivate aber der abschließende Ringschlusses (ΔS^\ddagger negativ) stärker in die Meßwerte eingeht.

Tab. 11. Aktivierungsparameter für einige Vinyloxiran-Dihydrofuran-Isomerisierungen

Vinyloxiran	Dihydrofuran	Lösungsmittel	ΔH^\ddagger kcal/mol	ΔS^\ddagger cal/grad mol
 4	a)  5	Gasphase	49.5 ± 1.2	$+6.2 \pm 3$
	b) 	Gasphase	35.1 ± 0.5	-3 ± 1
	c) 	C_6D_5Br	28.7 ± 1.0	-16 ± 2
	c) 	Isooctan	27.9 ± 0.2	-7.7 ± 0.5
 8b	d)  24b	C_6D_5Br	28.1 ± 0.4	-7.8 ± 1

a) Lit. 50). – b) Lit. 51). – c) Lit. 2). – d) Diese Arbeit.

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 ausgeführt. Die Schmp. sind nicht korrigiert. Für spektroskopische Messungen standen die folgenden Spektrometer zur Verfügung: Perkin Elmer PE 125, Varian A-60D, Varian EM 390, Bruker HX 180R, Bruker HX 270, Bruker HX 360, Bruker WH 400, Varian XL 100/15 und Atlas CH-4. Alle δ -Werte der 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren sind auf Tetramethylsilan als internen Standard bezogen ($\delta_{TMS} = 0$). Die Ionisierungsenergien bei den Massenspektren betragen stets 70 eV. Zur Säulenchromatographie wurde Woelm 0.05–0.20 mm, zur Schichtchromatographie Merck PF₂₅₄-Kieselgel verwendet. Die Kurzzeitthermolysen wurden in einem über eine Drahtwicklung elektrisch beheizbaren, mit Raschigringen 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 $-20^\circ C$ aufgefangen (die Kontaktzeit beträgt stets ca. 15 s). Die Temperaturregelung erfolgte über zwei geeichte Regeltrafos mit einer Genauigkeit von $\pm 5^\circ C$.

2(E)-Phenyl-1-oxaspiro[2,4]heptan-4-on (13): Die Lösung aus 5.0 g (26 mmol) Benzalcylopentanoxid **17**⁹⁾ und 5.0 g (28 mmol) N-Bromsuccinimid in einem Gemisch aus 2.5 ml Eisessig, 25 ml dest. Wasser und 250 ml Aceton läßt man bei Raumtemp. stehen. Die nach 1 h auftretende gelbe Farbe der Lösung verblaßt mit zunehmender Reaktionsdauer. Das Gemisch wird nach 20 h mit 300 ml wäßriger $NaHCO_3$ -Lösung verdünnt und 3 mal mit 150 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden mit $NaHCO_3$ -Lösung und Wasser je 3 mal gewaschen und über $MgSO_4$

getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der ölige Rückstand (ca. 5 g, laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum: $\frac{1}{3}$ **13** und $\frac{2}{3}$ Bromaceton) an 150 g SiO_2 chromatographiert (CH_2Cl_2). In der ersten Fraktion isoliert man hauptsächlich Bromaceton; die zweite Fraktion enthält ca. 1 g eines Gemisches, das zu 90% aus dem Keton **13** (16%) besteht und ohne weitere Reinigung für die Wittig-Reaktionen eingesetzt wird. Zur Charakterisierung von **13** werden 200 mg schichtchromatographisch (SiO_2 , Benzol/Essigester (5:1), R_F 0.5) gereinigt.

IR (Film): 3085, 3025, 2970, 1740, 1675, 1490, 1400, 745, 695 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.3 - 7.2$ (Ph-H, m), 4.20 (s, 2-H), 2.6 – 1.5 (m, 5-H/5'-H/6-H/6'-H/7-H/7'-H).

4-(E-/Z-Cyanmethylen)-2(E)-phenyl-1-oxaspiro[2,4]heptan (7c/7d): Zu der gerührten Suspension von 120 mg (5.0 mmol) NaH in 10 ml wasserfreiem Benzol werden bei 10°C unter N_2 850 mg (4.8 mmol) Cyanmethanphosphonsäure-dimethylester in 10 ml Benzol getropft. Man rührt noch 30 min bei 10°C und fügt dann rasch eine Lösung aus 600 mg (3.2 mmol) **13** hinzu. Die sich schnell braun färbende Lösung wird nach 15 min auf eiskaltes Wasser gegossen, die organische Phase 4mal mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über MgSO_4 wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der ölige Rückstand mittels präp. SC (SiO_2 , Benzol/Essigester (20:1)) aufgetrennt. Man isoliert zwei Produkte: 210 mg (31%) **7c** (R_F 0.40) und 140 mg (20%) **7d** (R_F 0.30); Gesamtausbeute 51%, Kristallisation aus Ether/Hexan.

7c: Schmp. 66°C (Ether/Hexan). – IR (KBr): 3060, 3040, 2965, 2210 (CN), 1645, 1495, 900, 890, 840, 790, 750, 697 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$: Tab. 2. – $^{13}\text{C-NMR}$: Tab. 4. – MS: $m/e = 211$ (M^+ , 55%), 182 (41), 159 (45), 93 (65), 92 (68), 79 (50), 55 (100), 51 (36).

7d: Schmp. $87 - 88^\circ\text{C}$ (Hexan/Ether). – IR (KBr): 3045, 2980, 2210 (CN), 1640, 1455, 895, 835, 760, 705 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$: Tab. 2. – $^{13}\text{C-NMR}$: Tab. 4. – MS: $m/e = 211$ (M^+ , 51%), 182 (31), 156 (34), 105 (26), 91 (27), 90 (49), 89 (44), 77 (43), 55 (100).

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}$ (211.3) Ber. C 79.59 H 6.20 N 6.63 **7c**: Gef. C 79.29 H 5.94 N 6.64

7d: Gef. C 79.69 H 6.10 N 6.60

4-(E-/Z-Methoxycarbonylmethylen)-2(E)-phenyl-1-oxaspiro[2,4]heptan (7e/7f): Zu der Suspension von 75 mg (3.12 mmol) NaH in 5 ml wasserfreiem Benzol tropft man unter N_2 bei Raumtemp. die Lösung aus 540 mg (2.95 mmol) (Dimethoxyphosphoryl)essigsäure-methylester in 5 ml Benzol langsam zu. Die Emulsion wird noch 0.5 h bei Raumtemp. gerührt, dann tropft man 376 mg (2.00 mmol) **13** in 5 ml Benzol hinzu und rührt das Reaktionsgemisch noch 1 h. Anschließend leert man auf 15 ml eiskaltes Wasser, trennt die organische Phase ab und trocknet über MgSO_4 . Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. hinterbleiben 400 mg eines Rohgemisches aus **7e** und **7f**, welches auch nach mehrfacher präp. SC (SiO_2 , Benzol/Essigester (20:1)) nicht aufgetrennt werden konnte. Man erhält 220 mg (45%) **7e** und **7f** im Verhältnis ca. 4:3. Die $^1\text{H-NMR}$ -Daten sind dem Gemisch-Spektrum entnommen (Tab. 2).

4-Methylen-2(E)-phenyl-1-oxaspiro[2,5]octan (8a): 100 mg (4.2 mmol) NaH werden unter N_2 in 5 ml wasserfreiem Dimethylsulfoxid 45 min auf 80°C erwärmt. Man läßt auf 10°C abkühlen, tropft sodann zu der grünen Lösung 1.2 g (3.0 mmol) Methyltriphenylphosphoniumiodid, gelöst in 5 ml Dimethylsulfoxid, hinzu und rührt das Reaktionsgemisch noch 30 min bei Raumtemp. Anschließend fügt man tropfenweise die Lösung aus 606 mg (3.0 mmol) des Ketons **14**^{9,10} in 5 ml Dimethylsulfoxid hinzu und rührt 5 h bei Raumtemp. Man gießt auf 40 ml Wasser und extrahiert 5 mal mit 30 ml Petrolether ($30 - 50^\circ\text{C}$). Die organische Phase wird über MgSO_4 getrocknet, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand mittels präp. SC aufgetrennt (SiO_2 , Benzol/Essigester (20:1)). Man isoliert neben 50 mg Ausgangsketon **14** (R_F 0.20) 250 mg (47%) **8a** (R_F 0.65); aus Ether/Hexan scheidet sich **8a** in farblosen Kristallen ab, Schmp. 62°C .

IR (KBr): 3060, 3020, 2935, 1645, 1490, 755, 690 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$: Tab. 2. – $^{13}\text{C-NMR}$: Tab. 4.

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}$ (200.3) Ber. C 83.96 H 8.05 Gef. C 84.03 H 8.15

4-Dicyanmethylen-2(E)-phenyl-1-oxaspiro[2,5]octan (8b): Zu der gerührten Lösung aus 1.0 g (5 mmol) **14**^{9,10} und 500 mg (7.5 mmol) Malonsäuredinitril in 15 ml Methylenchlorid fügt man bei 0°C 5 Tropfen Piperidin. Nach 1 h (ein Teil des Reaktionsproduktes ist bereits ausgefallen) verdünnt man mit 40 ml Methylenchlorid, wäscht die Lösung 3 mal mit 20proz. Na₂CO₃-Lösung sowie mit Wasser und trocknet die organische Phase über MgSO₄. Nach Entfernen des Lösungsmittels werden aus Ethanol 915 mg **8b** als farblose Kristalle erhalten. Weitere 50 mg lassen sich durch Schichtchromatographie des Mutterlaugenrückstandes gewinnen (SiO₂, Benzol/Essigester (10:1), R_F 0.45). Ausb. 78%, Schmp. 108–110°C (Ethanol).

IR (KBr): 3060, 3030, 2948, 2225 (CN), 1590 (C=C), 1452, 985, 875, 770, 747, 705 cm⁻¹. – ¹H-NMR: Tab. 2. – ¹³C-NMR: Tab. 4. – MS: m/e = 250 (M⁺, 100%).

C₁₆H₁₄N₂O (250.3) Ber. C 76.78 H 5.64 N 11.19 Gef. C 76.49 H 5.46 N 11.36

4-(E-/Z-Cyanmethylen)-2(E)-phenyl-1-oxaspiro[2,5]octan (8c/8d): In die gerührte Suspension von 1.0 g (41.7 mmol) NaH und 50 ml trockenem Benzol werden bei 10°C 5.0 g (28.2 mmol) Cyanmethanphosphonsäure-dimethylester in 50 ml Benzol getropft. Nach vollständiger Zugabe wird die graugelbe Suspension noch 30 min bei Raumtemp. gerührt. Anschließend tropft man 50 ml einer benzolischen Lösung von 3.25 g (16 mmol) **14**^{9,10} hinzu, hält das Reaktionsgemisch noch 1 h bei Raumtemp., gießt sodann auf 75 ml Eiswasser und wäscht die organische Phase 4 mal mit 50 ml Wasser. Nach dem Trocknen über MgSO₄ isoliert man 3.86 g Rohprodukt als gelbliches Öl. Aus Ether/Hexan (9:1) scheiden sich bei –20°C 2.75 g der Epoxide **8c/8d** in farblosen Kristallen ab. Weitere 500 mg Produkt fallen bei der schichtchromatographischen Aufarbeitung des Mutterlaugenrückstandes an, wobei auch eine Auftrennung der Isomeren gelingt (SiO₂, Benzol/Essigester (20:1), R_F-Wert von **8c**: 0.40, von **8d**: 0.25). Gesamtausb. 3.25 g (90%) **8c/8d** im Verhältnis 45:55.

8c: Schmp. 117°C (Ether). – IR (KBr): 3055, 2940, 2850, 2215 (CN), 1625, 1450, 870, 850, 820, 790, 750, 695 cm⁻¹. – ¹H-NMR: Tab. 2. – ¹³C-NMR: Tab. 4. – MS: m/e = 225 (M⁺, 58%), 224 (100).

8d: Schmp. 75°C (Ether/Hexan). – IR (KBr): 3050, 2940, 2215 (CN), 1635, 1495, 875, 850, 825, 760, 700 cm⁻¹. – ¹H-NMR: Tab. 2. – ¹³C-NMR: Tab. 4.

C₁₅H₁₅NO (225.3) Ber. C 79.97 H 6.71 N 6.22 **8c:** Gef. C 80.03 H 6.78 N 6.16

8d: Gef. C 80.06 H 6.62 N 6.23

4-(E-/Z-Methoxycarbonylmethylen)-2(E)-phenyl-1-oxaspiro[2,5]octan (8e/8f): Zu der gut gerührten Suspension aus 1.06 g (44 mmol) NaH und 60 ml wasserfreiem Benzol tropft man bei 15°C eine Lösung von 7.3 g (40 mmol) (Dimethoxyphosphoryl)essigsäure-methylester in 55 ml Benzol. Man rührt noch 30 min bei 20°C und fügt sodann tropfenweise eine Lösung von 3.3 g (16 mmol) **14**^{9,10} in 65 ml Benzol hinzu. Nach 2 h wird die Emulsion vorsichtig auf Eiswasser geleert, die benzolische Phase abgetrennt und 5 mal mit Wasser gewaschen, anschließend über MgSO₄ getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. nimmt man den öligen Rückstand (4 g) in Ether/Hexan auf; nach längerem Stehenlassen bei –20°C haben sich 2.60 g **8f** in farblosen Kristallen abgeschieden. Nach präp. Schichtchromatographie des Mutterlaugenrückstandes (SiO₂, Benzol/Essigester (10:1)) isoliert man ca. 1 g eines Gemisches aus **8e/8f** im Verhältnis 3:2, aus welchem weitere 200 mg **8f** durch Kristallisation abgetrennt werden können. Bei erneuter Chromatographie des Rückstandes unterteilt man die Zone mit R_F 0.4 in drei Abschnitte und isoliert nach der Elution des oberen Teils 300 mg **8e** (farbloses Öl), des mittleren Teils 350 mg **8e/8f** (3:1) und des unteren Abschnitts 75 mg **8f** (farblose Kristalle). Bei –70°C scheidet sich **8e** aus Ether/Hexan in farblosen Kristallen ab. Gesamtausb. 3.52 g (85%) **8e** und **8f** im Verhältnis 1:5.

8e: Schmp. 38–39°C (Ether/Hexan). – IR (KBr): 3060, 2940, 2860, 1720, 1655, 1450, 1435, 1365, 1295, 1195, 1175, 1155, 1020, 880, 760, 700, 590 cm⁻¹. – ¹H-NMR: Tab. 2. – ¹³C-NMR: Tab. 4. – MS: m/e = 258 (M⁺, 2%), 199 (83), 152 (61), 78 (100).

8f: Schmp. 52–53 °C. – IR (KBr): 3060, 2940, 1715, 1655, 1500, 1440, 1370, 1225, 1185, 865, 705 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$: Tab. 2. – $^{13}\text{C-NMR}$: Tab. 4. – MS: $m/e = 258$ (M^+ , 3%), 227 (4), 199 (50), 152 (100), 137 (37).

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_3$ (258.3) Ber. C 74.39 H 7.02 **8e**: Gef. C 74.16 H 7.09

8f: Gef. C 74.55 H 7.05

4-Dicyanmethylen-2(E)-phenyl-1-oxaspiro[2,6]nonan (9b): Die Lösung aus 2.1 g (9.7 mmol) **15⁹** und 1.5 g (23 mmol) Malonsäuredinitril in 75 ml Methylenchlorid wird mit 15 Tropfen Piperidin 4 h bei Raumtemp. gerührt. Danach wird in 300 ml Ether aufgenommen und je 3 mal mit 10proz. Na_2CO_3 -Lösung und Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über MgSO_4 und dem Entfernen des Lösungsmittels fügt man 5 ml Ethanol hinzu; bei -20°C scheiden sich 1.5 g **9b** in farblosen Kristallen ab. Nach präp. SC des Mutterlaugenrückstandes werden weitere 300 mg **9b** gewonnen. Schmp. 100–101 °C (Ethanol); Gesamtausb. 66%.

IR (KBr): 3060, 2940, 2230 (CN), 1588, 1495, 1450, 860, 750, 700 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$: Tab. 2. – $^{13}\text{C-NMR}$: Tab. 4. – MS: $m/e = 264$ (M^+ , 100%), 182 (36), 181 (53), 77 (83).

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$ (264.3) Ber. C 77.25 H 6.10 N 10.60 Gef. C 77.38 H 6.08 N 10.64

4-(E-/Z-Cyanmethylen)-2(E)-phenyl-1-oxaspiro[2,6]nonan (9c/9d): Zu der gut gerührten Suspension von 800 mg (33 mmol) NaH in 70 ml Benzol tropft man bei 15°C unter N_2 eine Lösung von 5.4 g (30 mmol) Cyanmethanphosphonsäure-dimethylester in 70 ml Benzol langsam hinein. Man läßt noch 30 min bei 15°C rühren und fügt dann 2.3 g (10.5 mmol) **15⁹** in 100 ml Benzol tropfenweise hinzu. Nach 3 h wird das Reaktionsgemisch vorsichtig auf 100 ml Eiswasser geleert, die organische Phase 3 mal mit Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Man isoliert 2.8 g eines Rohgemisches, welches **9c** und **9d** im Verhältnis ca. 2:1 enthält ($^1\text{H-NMR}$). Aus Hexan/Ether scheiden sich bei -20°C 700 mg **9c** in farblosen Kristallen ab. Aus dem verbleibenden Rohprodukt werden nach wiederholter präp. SC (SiO_2 , Benzol/Essigester (20:1)) neben Mischfraktionen auch jeweils die reinen Isomeren **9c** und **9d** erhalten. Gesamtausb. 1.95 g (78%) **9c** und **9d** im Verhältnis 2:1.

9c: Schmp. 69–70 °C (Ether/Hexan). – IR (KBr): 3050, 2920, 2210 (CN), 1615, 1448, 1310, 1210, 1075, 850, 695 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$: Tab. 2. – $^{13}\text{C-NMR}$: Tab. 4. – MS: $m/e = 239$ (M^+ , 36%), 238 (100).

9d: Schmp. 57 °C (Ether/Hexan). – IR (KBr): 3050, 2920, 2210 (CN), 1617, 1455, 1340, 1210, 1150, 960, 870, 775, 698 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$: Tab. 2. – $^{13}\text{C-NMR}$: Tab. 4. – MS: $m/e = 239$ (M^+ , 42%), 238 (100).

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{NO}$ (239.3) Ber. C 80.30 H 7.16 N 5.85 **9c**: Gef. C 80.10 H 7.11 N 5.56

9d: Gef. C 80.01 H 7.04 N 5.59

Zur präparativen Umwandlung der Vinyl-spirooxirane **7–9** in die anellierte Dihydrofurane **23–25** wurden stets Kurzzeitpyrolysebedingungen angewandt (vgl. Beginn des exp. Teils).

cis-2-Phenyl-3,4,5,6-tetrahydro-2H-cyclopenta[b]furan-3-carbonitril (**23c**) und die Spirocyclopropylketone *cis*¹-/*cis*²-/*trans*-**26**⁵²): Das bei 280°C aus 200 mg (0.94 mmol) **7c** erhaltene Pyrolysat liefert bei der präp. Schichtchromatographie (SiO_2 , Benzol/Essigester (20:1)) neben dem Dihydrofuran **23c** als Hauptprodukt (R_F 0.50, 100 mg (50%)) die Spirocyclopropylketone *cis*¹-**26** (R_F 0.40, 20 mg (10%)), *trans*-**26** (R_F 0.30, 5 mg (2.5%)) und *cis*²-**26** (R_F 0.20, 10 mg (5%)).

23c (farbloses Öl): IR (Film): 3035, 2945, 2240 (CN), 1705 (C=C), 1495, 1450, 1370, 1225, 695 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$: Tab. 8. – MS: $m/e = 211$ (M^+ , 60%), 182 (31), 167 (15), 156 (30), 129 (100), 105 (5).

*cis*¹-**26** (farbloses Öl): IR (Film): 3080, 2990, 2920, 2260 (CN), 1745 (C=O), 1505, 1450, 1405, 1280, 1200, 735, 698 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 360 MHz): $\delta = 7.4$ (m, Ph-H), 2.94 (d, 2-H), 2.50 (m, 5-H), 2.41 (d, 1-H), 2.15 (m, 6-H/7-H); $J_{1,2} = 9.0$ Hz.

trans-**26** (farbloses Öl): IR (Film): 3050, 2990, 2900, 2260 (CN), 1750 (C=O), 1455, 1412, 1216 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 360 MHz): δ = 3.03 (d, 2-H), 2.64 (d, 1-H); $J_{1,2}$ = 7.0 Hz. Diese Daten wurden einem Gemisch-Spektrum (*trans*-**26** + *cis*¹-**26**) entnommen; eine weitere Zuordnung war nicht möglich.

*cis*²-**26** (farbloses Öl): IR (Film): 3070, 3000, 2900, 2260 (CN), 1750 (C=O), 1505, 1450, 1408, 1330, 1212 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 360 MHz): δ = 7.4–7.3 (m, Ph–H), 2.94 (d, 2-H), 2.46 (m, 5-H), 2.34 (d, 1-H), 2.30 (m, 7a-H), 2.1–2.2 (m, 6-H, 7b-H); $J_{1,2}$ = 9.0 Hz. – MS: m/e = 211 (M^+ , 50%), 183 (31), 172 (19), 171 (27), 168 (15), 156 (40), 149 (100), 141 (27), 129 (38), 128 (35), 115 (65), 105 (56), 91 (54), 77 (42), 57 (46), 55 (86).

trans-2-Phenyl-3,4,5,6-tetrahydro-2H-cyclopenta[b]furan-3-carbonitril (**23d**): Das bei 280 °C aus 153 mg (0.73 mmol) **7d** erhaltene Rohprodukt liefert nach analoger Aufarbeitung wie bei **7c** die folgenden Verbindungen: R_F 0.60, 83 mg (54%) **23d**; R_F 0.40, 8 mg (5%) *cis*¹-**26**; R_F 0.30, 7 mg (5%) *trans*-**26**; R_F 0.20, 4 mg (2.5%) *cis*²-**26**.

23d (farbloses Öl): IR (Film): 3030, 2950, 2235 (CN), 1705 (C=C), 1495, 1450, 1375, 1225, 755, 695 cm^{-1} . – MS: m/e = 211 (M^+ , 100%), 182 (60), 167 (29), 156 (67), 155 (27).

2-Phenyl-2,3,4,5,6,7-hexahydrobenzofuran (**24a**): Das bei 325 °C aus 25 mg (0.12 mmol) **8a** erhaltene Rohprodukt ergibt nach schichtchromatographischer Auftrennung ca. 15 mg eines Gemisches aus **24a** und **8a** im Verhältnis ca. 2:1. Wegen der geringen zur Verfügung stehenden Substanzmenge wurde keine weitergehende Reinigung vorgenommen; $^1\text{H-NMR}$ -Daten vgl. Tab. 8.

2-Phenyl-2,3,4,5,6,7-hexahydrobenzofuran-3,3-dicarbonitril (**24b**): Das bei 325 °C aus 150 mg (0.60 mmol) **8b** erhaltene Pyrolysat (145 mg) liefert bei der präp. Schichtchromatographie (SiO_2 , Benzol/Essigester (10:1)) als einziges monomolekulares Produkt 104 mg (70%) **24b** (R_F 0.60); farblose Kristalle aus Ether/Hexan bei –70 °C, Schmp. 69–71 °C.

IR (KBr): 3060, 3030, 2950, 2240 (CN), 1705 (C=C), 1495, 1455, 1350, 1225, 1195, 1155, 1010, 880, 770, 710 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$: Tab. 8. – MS: m/e = 250 (M^+ , 100%).

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$ (250.3) Ber. C 76.78 H 5.64 N 11.19 Gef. C 76.52 H 5.35 N 11.26

cis-2-Phenyl-2,3,4,5,6,7-hexahydrobenzofuran-3-carbonitril (**24c**): Das bei 325 °C aus 370 mg (1.64 mmol) **8c** erhaltene Rohprodukt (345 mg) liefert nach präp. Schichtchromatographie (SiO_2 , Benzol/Essigester (20:1)) 25 mg (7%) **24d** (R_F 0.55; physikalische Daten s. u.) und 226 mg (61%) **24c** (R_F 0.40). **24c** scheidet sich aus Ether/Hexan in farblosen Kristallen ab; Schmp. 106 °C.

IR (KBr): 3060, 2935, 2212 (CN), 1710 (C=C), 1625, 1495, 1450, 1200, 975, 750, 695 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$: Tab. 8. – MS: m/e = 225 (M^+ , 64%), 224 (100), 196 (11), 181 (6), 169 (6), 154 (6), 129 (10), 91 (11), 77 (8).

trans-2-Phenyl-2,3,4,5,6,7-hexahydrobenzofuran-3-carbonitril (**24d**): Aus dem bei 325 °C aus 450 mg (2.00 mmol) **8d** erhaltene Pyrolysat erhält man nach präp. Schichtchromatographie (SiO_2 , Benzol/Essigester (20:1)) 18 mg (4%) **8d** (R_F 0.25), 10 mg (2%) **24c** (R_F 0.40) und 275 mg (61%) **24d** (R_F 0.50), das als farbloses Öl anfällt.

IR (Film): 3060, 3030, 2930, 2235 (CN), 1710 (C=C), 1450, 1200, 885, 750, 694 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$: Tab. 8. – MS: m/e = 225 (M^+ , 70%), 224 (100), 196 (15).

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}$ (225.3) Ber. C 79.97 H 6.71 N 6.22 **24c**: Gef. C 79.87 H 6.48 N 6.12

24d: Gef. C 79.87 H 6.58 N 5.89

cis-2-Phenyl-2,3,4,5,6,7-hexahydrobenzofuran-3-carbonsäure-methylester (**24e**): Das bei 325 °C aus 320 mg (1.24 mmol) des Gemisches von **8e** und **8f** (86:14) erhaltene Pyrolysat (265 mg) ergibt nach zweimaliger schichtchromatographischer Auftrennung (SiO_2 , Benzol/Essigester (20:1)) neben einer zur Charakterisierung ausreichenden Menge von **24e** Gemische verschiedener Zusammensetzung aus **24e** und **24f**. Unter Berücksichtigung der Reaktions-

produkte von **8f** (s. u.) beträgt die Ausbeute der im Verhältnis 95 : 5 gebildeten Isomeren **24e/24f** 54%.

24e: IR (Film): 3060, 3030, 2930, 1735 (C=O/C=C), 1492, 1450, 1430, 1200, 980, 765, 745, 695 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$: Tab. 8. – MS: $m/e = 258$ (M^+ , 19%), 199 (100), 78 (60).

trans-2-Phenyl-2,3,4,5,6,7-hexahydrobenzofuran-3-carbonsäure-methylester (**24f**): Das bei 325 °C aus 300 mg (1.16 mmol) **8f** anfallende Rohgemisch liefert nach präp. Schichtchromatographie (SiO_2 , Benzol/Essigester (20 : 1)) 155 mg **24f** (R_F 0.40) sowie 16 mg eines 2 : 1-Gemisches aus **8f** und **24e** (daneben wird $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch ca. 1% Benzaldehyd nachgewiesen). Bei 96% Umsatz beträgt die Gesamtausbeute an **24f/24e** (rel. Verhältnis 97 : 3) 55%.

24f: IR (Film): 3030, 2930, 1735 (C=O), 1705 (C=C), 1495, 1400, 1200, 985, 780, 755, 695 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$: Tab. 8. – MS: $m/e = 258$ (M^+ , 25%), 199 (100), 170 (21), 157 (38), 141 (33), 129 (57), 115 (47), 105 (46), 91 (78), 77 (32).

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_3$ (258.3) Ber. C 74.39 H 7.02 Gef. C 74.31 H 6.95

2-Phenyl-3,4,5,6,7,8-hexahydro-2H-cyclohepta[b]furan-3,3-dicarbonitril (**25b**): Bei der Kurzzeitpyrolyse von 150 mg (0.57 mmol) **9b** bei 325 °C werden nach schichtchromatographischer Aufarbeitung 120 mg (80%) **25b** (R_F 0.55) als einziges definiertes Produkt gewonnen. Schmp. 79.5 °C (Ether/Hexan).

IR (KBr): 3060, 2950, 2860, 2230 (CN), 1590, 1495, 1450, 865, 755, 700 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$: Tab. 8. – MS: $m/e = 264$ (M^+ , 100%), 235 (26), 221 (21), 181 (75), 105 (66), 76 (55).

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$ (264.3) Ber. C 77.25 H 6.10 N 10.60 Gef. C 77.16 H 5.75 N 10.52

cis-2-Phenyl-3,4,5,6,7,8-hexahydro-2H-cyclohepta[b]furan-3-carbonitril (**25c**): Das bei 325 °C aus 190 mg (0.8 mmol) **9c** isolierte Pyrolysat liefert nach schichtchromatographischer Auftrennung (SiO_2 , Benzol/Essigester (20 : 1)) 113 mg (60%) **25c** und 12 mg (6%) **25d** (physikalische Daten von **25d** s. u.).

25c: Schmp. 58–59 °C (Ether/Hexan). – IR (KBr): 3030, 2920, 2225 (CN), 1695 (C=C), 1495, 1450, 1170, 745, 695 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$: Tab. 8. – MS: $m/e = 239$ (M^+ , 66%), 238 (100), 210 (7), 129 (15), 115 (10), 91 (11), 76 (10).

trans-2-Phenyl-3,4,5,6,7,8-hexahydro-2H-cyclohepta[b]furan-3-carbonitril (**25d**): Das bei 325 °C aus 150 mg (0.63 mmol) **9d** erhaltene Rohgemisch ergibt nach schichtchromatographischer Auftrennung (SiO_2 , Benzol/Essigester (20 : 1)) das *trans*-Produkt **25d** (farbloses Öl) als einziges Reaktionsprodukt (90 mg, 60%).

IR (CCl_4): 3050, 2950, 2880, 2250 (CN), 1700 (C=C), 1400, 1170, 1060, 695 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$: Tab. 8. – MS: $m/e = 239$ (M^+ , 75%), 238 (100), 210 (6), 183 (6), 170 (11), 119 (25), 117 (25).

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{NO}$ (239.3) Ber. C 80.30 H 7.16 N 5.85 **25c**: Gef. C 80.30 H 7.29 N 5.79

25d: Gef. C 80.22 H 7.16 N 5.47

Umsetzung von **8b** mit Fumarsäure-dimethylester (FDM): Das Gemisch aus 250 mg (1.0 mmol) **8b** und 1.45 g (10.0 mmol) FDM wird in einem abgeschmolzenen Glasrohr 2.5 h auf 147 °C erhitzt. Überschüssiger FDM wird durch Sublimation bei 60 °C/0.01 Torr entfernt und der ölige Rückstand schichtchromatographisch aufgetrennt (SiO_2 , Benzol/Essigester (10 : 1)). Man erhält 102 mg (40%) **24b** (R_F 0.50) und 135 mg einer Fraktion (R_F 0.25), die **29** und **31** im Verhältnis ca. 10 : 1 enthält (Gesamtausbeute 34%). Aus Ether/Hexan scheidet sich **29** in farblosen Kristallen ab; Schmp. 94–95 °C. **31** wurde nicht rein isoliert.

29: IR (KBr): 3040, 2950, 2230 (CN), 1740, 1730, 1600, 1450, 1435, 760, 700 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$: Tab. 9. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 176.55$ (C-6), 171.93 (C=O), 137.34 (*s*-Ph), 128.89 (*p*-Ph), 128.50 und 127.51 (*o*-,*m*-Ph), 88.70 (C-5), 84.7 (C-1'), 82.64 (C-2), 56.00 (C-3/C-4), 52.82

(OCH₃), 38.08 (C-10), 34.81 (C-7), 27.70 (C-8), 22.80 (C-9); Signale der CN-Gruppen zu wenig intensiv. – MS: $m/e = 394$ (M⁺, 9%), 178 (100).

C₂₂H₂₂N₂O₅ (394.4) Ber. C 66.99 H 5.62 N 7.10 Gef. C 67.02 H 5.44 N 7.05

Umsetzung von 9b mit Fumarsäure-dimethylester (FDM): Das Gemisch aus 215 mg (0.8 mmol) **9b** und 1.20 g (8.5 mmol) FDM wird in einem abgeschmolzenen Glasrohr 2.2 h auf 160 °C erhitzt. Nach analoger Aufarbeitung wie bei **8b** isoliert man 105 mg (50%) **25b** (R_F 0.50) sowie 95 mg eines ca. 10:1-Gemisches aus **30** und **32** (Gesamtausb. 31%). Aus Ether/Hexan scheidet sich **30** in farblosen Kristallen ab; Schmp. 124–125 °C. **32** wurde nicht rein isoliert.

30: IR (KBr): 3030, 2940, 2220 (CN), 1740, 1725, 1625, 1590, 1435, 770, 760, 695 cm⁻¹. – ¹H-NMR: Tab. 9. – MS: $m/e = 408$ (M⁺, 2%), 178 (100).

C₂₃H₂₄N₂O₅ (408.4) Ber. C 67.63 H 5.92 N 6.86 Gef. C 67.67 H 5.87 N 6.82

Bestimmung der Aktivierungsparameter der Umwandlung 8b → 24b: Lösungen von jeweils ca. 70 mg **8b** in 0.3 ml C₆D₅Br werden nach Zusatz von 15 mg Hexamethyldisiloxan als Standard in einem zugeschmolzenen NMR-Röhrchen für definierte Zeiten in einem thermostatisierten Bad erhitzt (Temperaturkonstanz ± 0.2 °C). Aus den bei vier Temperaturen durch Integration des 2-H-Signals erhaltenen Zeit/Umsatzpunkten werden die Geschwindigkeitskonstanten ermittelt (Tab. 12) und daraus ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger berechnet (die Fehlergrenzen beziehen sich nur auf statistische Abweichungen).

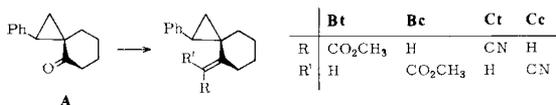
Tab. 12. Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsparameter der Umwandlung **8b** → **24b**

Temperatur (°C)	k (10 ⁵ s ⁻¹)	
110.5	1.48	$\Delta H^\ddagger = 28.1 \pm 0.4$ kcal/mol $\Delta S^\ddagger = -7.8 \pm 1$ cal/grad mol
129.7	8.50	
139.0	20.70	
160.3	114.65	

Literatur

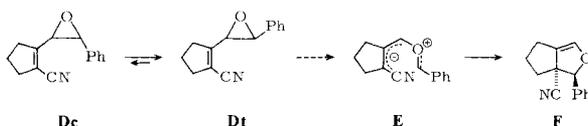
- Übersichten: P. Bosshard und C. H. Eugster, Adv. Heterocycl. Chem. **7**, 377 (1966); R. Livingston in Rodd's Chemistry of Carbon Compounds, 2nd Edition, Vol. IV/A, S. 83, Elsevier Amsterdam, 1973; W. L. F. Armarego, Stereochemistry of Heterocyclic Compounds, Part 2, S. 43, Wiley-Interscience, New York 1977.
- W. Eberbach und B. Burchardt, Chem. Ber. **111**, 3665 (1978), und dort zitierte Literatur.
- ^{3a)} J. C. Paladini und J. Chucho, Bull. Soc. Chim. Fr. **1974**, 197. – ^{3b)} W. Eberbach und U. Trostmann, Tetrahedron Lett. **1977**, 3569.
- R. Huisgen, Angew. Chem. **89**, 589 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 572 (1977).
- W. Eberbach und B. Burchardt, Tetrahedron Lett. **1976**, 3887.
- M. S. Medimagh und J. Chucho, Tetrahedron Lett. **1977**, 793.
- W. Seiler, Teil der geplanten Dissertation, Univ. Freiburg i. Br.
- R. B. Woodward und R. Hoffmann, Angew. Chem. **81**, 797 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 781 (1969).
- H. O. House und R. L. Wasson, J. Am. Chem. Soc. **78**, 4394 (1956).
- D. L. Coffen und D. G. Korzan, J. Org. Chem. **36**, 390 (1971).
- F. Bourelle-Wargnier, A. Feigenbaum und J. Muzart, J. Chem. Educ. **55**, 339 (1978), und dort zitierte Literatur.
- G. L. Guillanton, Bull. Soc. Chim. Fr. **1969**, 2871.
- ^{13a)} H. J. Bestmann und O. Klein, Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller) 4. Aufl., Bd. V/1b, S. 383, Thieme, Stuttgart 1972. – ^{13b)} A. S. Arora und I. K. Ugi in Lit. ^{13a)}, S. 895. – ^{13c)} W. S. Wadsworth, Org. React. **25**, 73 (1977).

- 14) Das zu **14** analoge Cyclopropylketon **A** ist vergleichsweise unreaktiv. Mit (Dimethoxyphosphoryl)essigsäure-methylester/NaH wird selbst nach langer Reaktionsdauer (24 h) kein Umsatz zu **Bc/Bt** beobachtet. Mit Cyanmethanphosphonsäure-dimethylester/NaH hingegen werden die Olefine **Cc/Ct** (55:45) innerhalb von 2 h gebildet (*W. Eberbach* und *W. Seiler*, unveröffentlichte Ergebnisse).

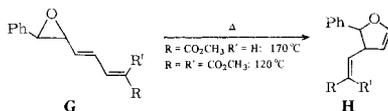


- 15) *D. Swern*, *Organic Peroxides*, Bd. II, S. 355, Wiley & Sons 1971.
- 16) Die *cis*-Stellung von 2-H zur Estergruppe in **8f** wurde auch durch ¹H-NMR-Experimente mit Shiftreagentien (Eu(DPM)₃) bestätigt.
- 17) 17a) *G. P. Newsoroff* und *S. Sternhell*, *Aust. J. Chem.* **25**, 1669 (1972). – 17b) *M. Barfield*, *R. S. Spear* und *S. Sternhell*, *Chem. Rev.* **76**, 593 (1976).
- 18) *J. B. Lambert* und *E. S. Magyar*, *Org. Magn. Reson.* **5**, 403 (1973), und dort zitierte Literatur.
- 19) *R. P. Thummel* und *W. Nutakul*, *J. Org. Chem.* **43**, 3170 (1978).
- 20) *S. H. Grover* und *J. B. Stothers*, *Can. J. Chem.* **53**, 589 (1975).
- 21) *L. Knothe*, *J. Werp*, *H. Babsch*, *H. Prinzbach* und *H. Fritz*, *Liebigs Ann. Chem.* **1977**, 709.
- 22) *S. M. Ali*, *J. M. Berge*, *N. M. Crossland* und *S. M. Roberts*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1978**, 1205, und dort zitierte Literatur.
- 23) Über einige Ergebnisse wurde bereits in einer Kurzmitteilung berichtet²⁴).
- 24) *W. Eberbach* und *W. Seiler*, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 4875.
- 25) Die thermische²⁶⁾ und auch photochemische²⁷⁾ Isomerisierung von 2,3-Dihydrofuranen zu Cyclopropylcarbonylverbindungen sind schon häufig beobachtete, in manchen Fällen reversible²⁸⁾ Reaktionen.
- 26) *D. M. A. Armitage* und *C. L. Wilson*, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 2437 (1959); *C. L. Wilson*, ebenda **69**, 3002 (1947).
- 27) *W. G. Dauben* und *G. W. Shaffer*, *J. Org. Chem.* **34**, 2301 (1969); *D. W. Boykin* und *R. E. Lutz*, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 5046 (1964); *H. Wamhof*, *Chem. Ber.* **105**, 748 (1972).
- 28) *D. E. McGreer* und *J. W. McKinley*, *Can. J. Chem.* **51**, 1487 (1973), und dort zitierte Literatur.
- 29) *H. Volkman*, *Handbuch der Infrarot-Spektroskopie*, 1. Aufl., S. 337, Verlag Chemie, Weinheim 1972.
- 30) Vgl. Lit. 2).
- 31) *T. J. Batterham*, *NMR-Spectra of Simple Heterocycles*, S. 375, Wiley-Interscience, New York 1973.
- 32) Nur bei sterisch ungünstiger Situation in den Yliden erfolgt eine Isomerisierung unter C/O-Rotation deutlich rascher als die intermolekulare Addition: vgl. Lit.^{6,7)}.
- 33) Ähnliche Ergebnisse wurden bei dynamischen NMR-Untersuchungen mit 3-Methylen-1-oxaspiro[4,5]decan-2-onen erhalten: *D. J. O'Donnell*, *K. Ramalingam* und *K. D. Berlin*, *J. Org. Chem.* **43**, 4259 (1978).
- 34) *C. W. Spangler*, *Chem. Rev.* **76**, 187 (1976); *E. M. Mil'vitskaya*, *A. V. Tarakanova* und *A. F. Plate*, *Russ. Chem. Rev.* **45**, 469 (1976).
- 35) Zur Stereochemie der Cyclisierung von isoelektronischen 6 π-Systemen vgl. Lit.³⁶⁾ (Hexatriene) und Lit.³⁷⁾ (Pentadienylanionen).
- 36) Übersicht: *G. Maier*, *Valenzisomerisierungen*, S. 102, Verlag Chemie, Weinheim 1972.
- 37) Übersicht: *S. W. Staley*, *Pericyclic Reactions*, Vol. 1, S. 224, Academic Press 1977.
- 38) Am Beispiel des 1,3-Diphenyl-cyan-carbonylylids wurden von *Huisgen*⁴⁾ für die C/O-Rotation ΔG[‡]-Werte zwischen 8 und 16 kcal/mol abgeschätzt. In dem unsubstituierten Carbonylylid beträgt die Barriere nach Rechnungen von *Hehre* 14 kcal/mol (zitiert in Lit⁴⁾).
- 39) Für phenyl- und methylsubstituierte Allyl- und Pentadienylanionen wurden Rotationsbarrieren (ΔG[‡]) zwischen 15 und 21 kcal/mol gemessen⁴⁰⁾.
- 40) *D. Hunter*, *Isotopes in Organic Chemistry*, Vol. 1, S. 173, Elsevier Amsterdam 1975; Lit.³⁷⁾, S. 200.
- 41) *R. Huisgen* und *V. Markowski*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 440.
- 42) Zur disrotatorischen C/C-Ringspaltung von 1,2-überbrückten Oxiranen vgl. *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).

- 43) Daß bei der Umsetzung von **8b/9b** mit Fumarestern die Bildung der jeweiligen Ringerweiterungsprodukte **24b/25b** nur teilweise unterdrückt werden kann, ist wahrscheinlich auf den starken Elektronenzug der Nitrilgruppen und die dadurch bedingten ungünstigen elektronischen Voraussetzungen für 1,3-dipolare Additionen zurückzuführen (für eine ausführlichere Diskussion vgl. Lit.²⁾).
- 44) *W. Eberbach* und *W. Seiler*, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 45) *J. R. Neff*, *R. R. Gruetzmacher* und *J. E. Nordlander*, *J. Org. Chem.* **39**, 3814 (1974); *I. G. Bolesov*, *U. Ii Sein* und *A. S. Koz'min*, *J. Org. Chem. USSR* **5**, 1655 (1974); *G. D. Andrews* und *J. E. Baldwin*, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 6705 (1976).
- 46) Aus der Reihe der cyan-phenyl-substituierten Vinyloxirane (Typ **33**) wandelt sich das Cyclopenten-Derivat **De** zwar schon bei 150°C rasch in das *trans*-Isomere **Dt** um, die Halbwertszeit der Ringerweiterung zu **F** ist jedoch mit 4300 min (in Brombenzol) bei 180°C deutlich länger⁴⁴⁾ als in allen anderen untersuchten Fällen²⁾. Die geringere Reaktionsgeschwindigkeit dürfte hierbei auf der hohen Energiebarriere bei der Cyclisierung der dipolaren Vorstufe **E** zu dem – wegen der exocyclischen C=C-Bindung relativ gespannten – Bicyclus **F** beruhen.



- 47) Selbst in Butadienyloxiranen der Struktur **G** ist der Einfluß von resonanzstabilisierenden Resten an C-1 auf die Ringerweiterungsreaktion zu Vinyl-dihydrofuranen (**H**) nur geringfügig kleiner (*W. Eberbach* und *U. Trostmann*, in Vorbereitung).



- 48) *Z. B. R. Huisgen*, *J. Org. Chem.* **33**, 2291 (1968).
- 49) Die Bedeutung der Ringschlußreaktion von Oxapentadienyl-Dipolen auf die Gesamtgeschwindigkeit der Dihydrofuran-Bildung wird auch am Beispiel **D** \rightarrow **F** in Fußnote⁴⁶⁾ ersichtlich.
- 50) *R. J. Crawford*, *S. B. Lutener* und *R. D. Cockcroft*, *Can. J. Chem.* **54**, 3364 (1976).
- 51) *R. J. Crawford*, *V. Vukov* und *H. Tokunaga*, *Can. J. Chem.* **51**, 3718 (1973); *V. Vukov* und *R. J. Crawford*, ebenda **53**, 1367 (1975).
- 52) Als *cis*¹- und *cis*²-**26** werden die beiden am Dreiring *cis*-substituierten Cyclopropylketone bezeichnet, als *trans*-**26** eines der entsprechenden *trans*-Isomere.