

(5*RS*,6*RS*)-6-Methoxy-1(*Z*),4(*E*)-cycloheptadien. Erzeugung, Nachweis und Folgereaktionen

Heiner Jendralla

Institut für Organische Chemie, Fachbereich 9, Gesamthochschule Wuppertal,
Gaußstr. 20, D-5600 Wuppertal 1

Eingegangen am 25. Februar 1980*)

Die Desaminierung von *N*-(Bicyclo[4.1.0]hept-3-en-7-*exo*-yl)-*N*-nitrosoharnstoff (**6**) in schwach basischem Methanol ergibt neben Cycloheptatrien (**16**) und dem bicyclischen Ether **12** primär das Titelolefin **19**. Dieses erleidet als Folgereaktionen *trans*/*cis*-Isomerisierung und Dimerisierung. Die Konfiguration des Hauptdimeren **26** wurde durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt. Sie entspricht einer [$\pi_s^2 + \pi_a^2$]-Cycloaddition der *trans*-Olefin-Einheiten von je zwei enantiomeren Molekülen **19** unter Kopf/Kopf-Verknüpfung. In Gegenwart von Furan können die *cis*,*trans*-Cycloheptadien-Derivate **19** und **20** als Diels-Alder-Addukte abgefangen werden. Das bei **19** und **20** beobachtete Verhältnis von Cycloaddition zu *trans*/*cis*-Isomerisierung wird mit dem der ähnlichen *trans*-Cycloheptene **2** und **4** verglichen. Die Desaminierung von **6** mit Silberperchlorat zeigt eine reversible Stabilisierung von **19** durch Komplexbildung mit Silber-Ionen an.

(5*RS*,6*RS*)-6-Methoxy-1(*Z*),4(*E*)-cycloheptadiene.

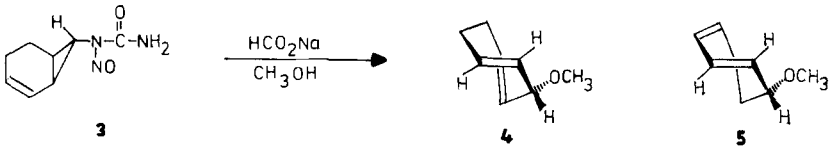
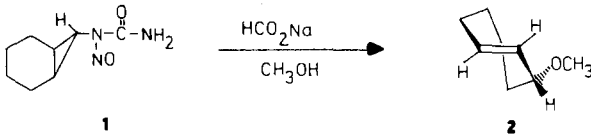
Generation, Proof, and Reactions

Deamination of *N*-(bicyclo[4.1.0]hept-3-en-7-*exo*-yl)-*N*-nitrosourea (**6**) in weakly alkaline methanol produced the title olefine **19** besides cycloheptatriene (**16**) and the bicyclic ether **12**. **19** suffers *trans*-to-*cis*-isomerization and dimerization. The configuration of the main dimer **26** was determined by X-ray analysis. It corresponds to a [$\pi_s^2 + \pi_a^2$]-cycloaddition of the *trans*-olefinic portions of two enantiomeric molecules of **19** with a head-to-head connexion. The *cis*,*trans*-cycloheptadiene derivatives **19** and **20** are trapped as Diels-Alder adducts in the presence of furan. The ratio of cycloaddition to *trans*-to-*cis*-isomerization is compared with that found for the similar *trans*-cycloheptenes **2** and **4**. Deamination of **6** with silver perchlorate points to a reversible stabilization of **19** by complexation with silver ions.

trans-Cycloheptene wurden im Gegensatz zu entsprechenden Brückenkopf-Olefinen¹⁾ bis vor kurzem nur photochemisch²⁾ erzeugt³⁾. Sie sind aufgrund ihrer Ringspannung bei Raumtemperatur nicht stabil. Die Lebensdauer von *trans*-Cyclohepten beträgt 23 Minuten bei -10°C ^{2b)}, *trans*-Cyclohepten-3-on isomerisiert hingegen schon bei -120°C rasch^{2d)}.

Kürzlich wurde mit der basischen Desaminierung von *N*-(Bicyclo[4.1.0]hept-7-*exo*-yl)-*N*-nitrosoharnstoff (**1**) ein Prinzip zur stereospezifischen thermischen Erzeugung 3-substituierter *trans*-Cycloheptene unter sehr schonenden Bedingungen gefunden⁴⁾. Aus **1** entstand **2**⁴⁾, aus **3** analog **4** und (wahrscheinlich) **5**⁵⁾. **2** und **4** isomerisierten bei Raumtemperatur zwar rasch zu den entsprechenden *cis*-Olefinen, konnten aber durch Cycloaddition in hoher Ausbeute abgefangen werden^{4,5)}. Die Silberperchlorat-induzierte Desaminierung von **1** erlaubte erstmals eine Stabilisierung eines *trans*-Cyclohepten-Derivats⁶⁾.

*) Strukturanalyse ergänzt am 28. April 1980.



Es war von Interesse, welchen Anwendungsbereich die desaminative Bildung von *trans*-Cycloheptenen besitzt. Die vorliegende Arbeit beschreibt die Erzeugung und die Folgereaktionen des Titellolefin 19 bei der Desaminierung von *N*-(Bicyclo[4.1.0]hept-3-en-7-*exo*-yl)-*N*-nitrosoharnstoff (6). Die beiden darauf folgenden Arbeiten beschäftigen sich mit dem Einfluß eines Sauerstoffatoms oder einer kleineren Gliederzahl im bicyclischen Gerüst auf den Reaktionsablauf.

Tab. 1. Desaminierung von 6 in Methanol; Produktverteilung (Summe = 100%)

		12	16	21	X ^{a)}	25	26	27	Ausb. %
HCO ₂ Na		29.8	4.0	50.4	1.9	1.7	10.4	1.8	86 ^{b)}
NaHCO ₃		33.3	3.7	45.5	1.8	1.9	11.7	2.1	86
Na ₂ CO ₃		34.7	4.2	45.1	2.5	1.6	10.1	1.8	68
NaOCH ₃	0.1 M	99.8	0	0.2	0	0	0	0	64
	2.0 M	99.8	0	0.2	0	0	0	0	43
CuSO ₄		34.3	4.1	48.1	2.9	1.7	6.6	2.3	81
AgClO ₄	Et ₂ O	55.3	0	44.7	0	0	0	0	60
	H ₂ O	0	0	70.7	0	4.1	20.3	4.9	21

a) Unidentifiziert. – b) 0.2% 13 und 2.3% 22 wurden zusätzlich erhalten.

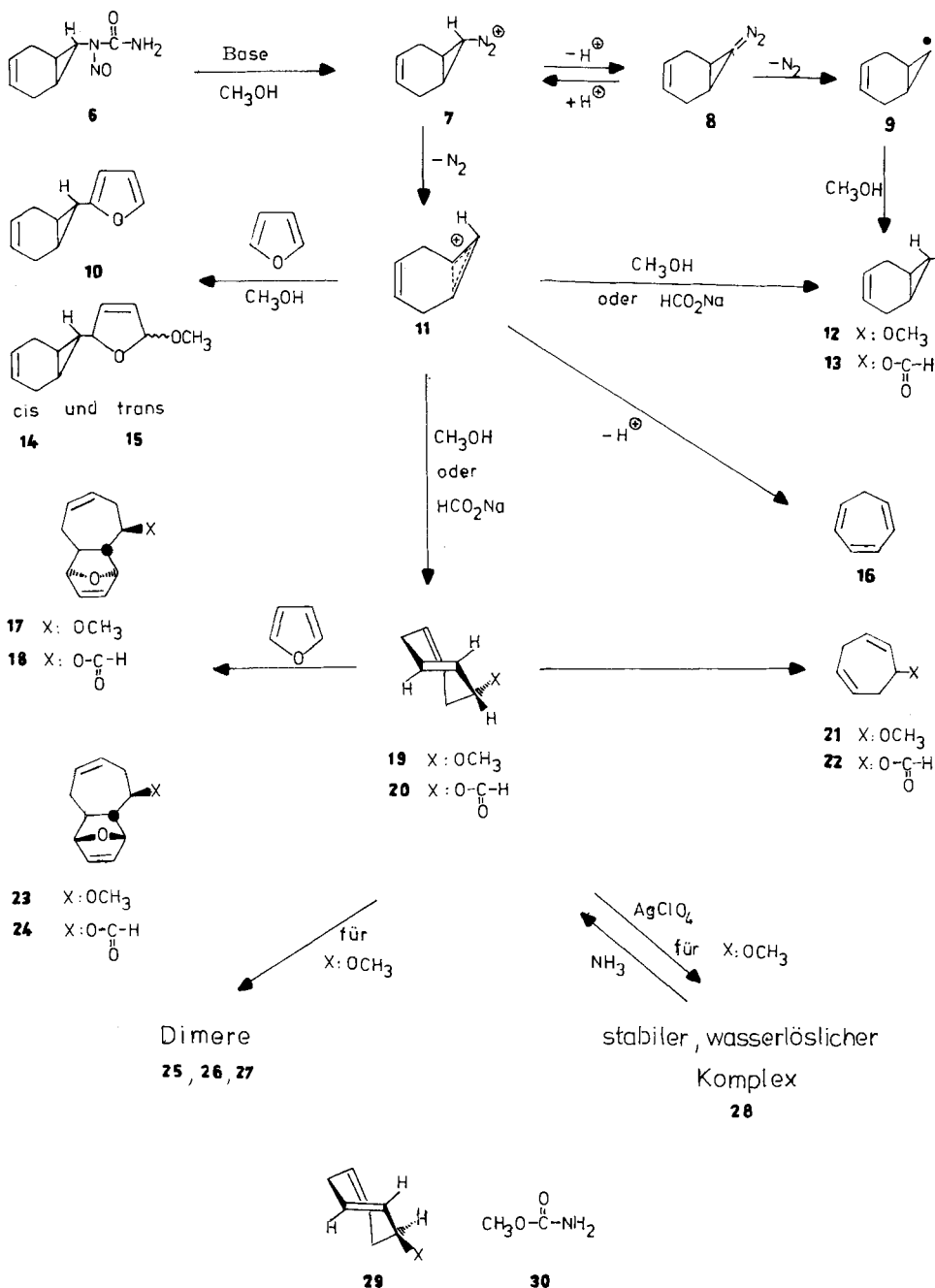
Tab. 2. Desaminierung von 6 in Methanol/Furan mit Natriumformiat^{a)}

	10	12	13	14	15	16	17	18	21	22	23	24	25	26	27
<i>t_r</i> (min) ^{b)}	18.2	7.0	12.4	27.8	31.0	5.4	39.7	57.6	7.7	14.0	40.5	52.6	43.6	48.6	49.0
% rel.	0.9	13.0	2.0	4.0	3.8	1.2	27.1	3.6	8.8	1.9	27.2	4.7	0	0	0
<i>t_r</i> (min) ^{c)}		6.8		19.7	20.5		32.4	51.5	7.0		33.7	47.5	32.2	38.0	38.8

a) 1.0% Carbaminsäure-methylester (30) (*t_r* = 16.2 min) wurde zusätzlich erhalten. – b) Vor der Hydrierung. – c) Nach der Hydrierung.

Desaminierung von 6 in schwach basischem Methanol bei Raumtemperatur ergab vier niedrigsiedende und drei hochsiedende Produkte, die mit temperaturprogrammierter Gaschromatographie auf einer Glaskapillarsäule getrennt werden konnten (Tab. 1).

Schema 1: Mechanismus der Produktbildung bei der Desaminierung von 6



Drei der vier niedrigsiedenden Produkte wurden mit präparativer Gaschromatographie in reiner Form gewonnen. Die vierte Komponente entsteht mit weniger als 2% Ausbeute und blieb unbekannt. Bei den anderen handelt es sich um Cycloheptatrien (**16**), 7-*exo*-Methoxybicyclo[4.1.0]hept-3-en (**12**) und 6-Methoxy-1,4-cycloheptadien (**21**). Mit Natriumformiat als Base entstanden zusätzlich die Ameisensäureester **13** und **22**. Die Konstitutionen der abgetrennten Verbindungen konnten mit Hilfe ihrer Spektren und Vergleich mit authentischem Material zweifelsfrei ermittelt werden^{4,5}. Bei der Hydrierung über Platin in Benzol gingen die Produkte in die gesättigten Verbindungen über, die ebenfalls literaturbekannt sind^{4,5}.

Die drei hochsiedenden Produkte ergaben bei GC/MS-Kopplung nahezu übereinstimmende Massenspektren, aus denen hervorgeht, daß es sich um Dimere von **19** handelt.

Neben schwachen Peaks der Molekül-Ionen ($m/e = 248$) treten im Bereich hoher Massenzahlen Signale mittlerer Intensität bei $m/e = 216$ und 184 auf, die der Abspaltung von einem bzw. zwei Molekülen Methanol entsprechen. Übereinstimmende Basispeaks bei $m/e = 91$ können dem Tropylium-Ion zugeordnet werden. Das Hauptdimere **26**, dessen Anteil an der Summe aller drei Dimeren 75% beträgt, konnte durch präparative Gaschromatographie und anschließendes Umkristallisieren in reiner Form erhalten werden. Das ¹H-NMR-Spektrum (C₆D₆) von **26** zeigt ein komplexes Multipllett von vier offensichtlich nichtäquivalenten olefinischen Protonen ($\delta = 5.23 - 5.97$), ein schwach verbreitertes Triplet ($\delta = 3.43$, $J = 10.0$ Hz, 1H), das einem Proton in α -Position zu einer Methoxygruppe zuzuordnen ist, zwei Methoxy-Singulets ($\delta = 3.21$ und 3.18) und ein komplexes Multipllett von dreizehn Protonen ($\delta = 1.60 - \text{ca. } 3.2$).

Beim Hydrieren eines Gemischs der Dimeren **25** – **27** entstehen drei neue Verbindungen kürzerer Retentionszeit ohne eine Veränderung der Peakflächenverhältnisse. Damit ist ausgeschlossen, daß es sich bei **25** – **27** um Doppelbindungsisomere handelt. Das Fehlen von ¹H-NMR-Signalen bei sehr hohem Feld ist mit einer Dimerenstruktur mit erhaltenen Cyclopropanringen^{1a)} unvereinbar. Trotzdem mußte für die Bildung der Dimeren zunächst noch eine große Anzahl von Möglichkeiten in Betracht gezogen werden. Sie konnten durch Cycloaddition der *trans*-Doppelbindungen von je zwei Molekülen des *cis,trans*-Olefins **19** entstanden sein, aber auch durch Addition der *trans*-Doppelbindung von **19** an die *cis*-Doppelbindung von **19** oder des *cis, cis*-Olefins **21**. Es kann zu Kopf-Kopf- und Kopf-Schwanz-Verknüpfungen kommen. Die Stereochemie der Cycloaddition sollte nach den Regeln von Woodward und Hoffmann⁷⁾ einer $[\pi_2^2 + \pi_2^2]$ -Reaktion entsprechen, jedoch konnte, insbesondere in Anbetracht der hohen Reaktivität von **19**, der „verbotene“ $[\pi_2^2 + \pi_2^2]$ -Ablauf a priori nicht ausgeschlossen werden⁸⁾.

Abb. 1 zeigt das röntgenstrukturanalytisch⁹⁾ ermittelte Molekülbild des Hauptdimeren **26**. In Abb. 2 sind die Bindungslängen und -winkel aufgeführt.

Die Konfiguration am Cyclobutanring von **26** ist *cis-syn-trans*, die beiden Methoxygruppen stehen in α -Position zum Cyclobutanring, stereochemisch *syn* und entsprechen regiochemisch einer Kopf/Kopf-Verknüpfung der Monomeren.

Eine Dimerenbildung aus der Reaktion der *trans*-Doppelbindung von **19** mit der 1(*Z*)-Doppelbindung eines anderen Moleküls **19** oder des *cis, cis*-Olefins **21** ist somit für das Hauptdimere ausgeschlossen, weil dabei eine der Methoxygruppen in β -Position zum

Cyclobutanring käme. Desgleichen ist eine $[\pi_s^2 + \pi_s^2]$ - oder $[\pi_a^2 + \pi_a^2]$ -Reaktion der *trans*-Doppelbindungen zweier Moleküle **19** auszuschließen. Erstens würde daraus eine *trans, trans*- oder *cis, cis*-Anellierung der Cycloheptanringe am Cyclobutan resultieren, was der Röntgenstruktur widerspricht. Zweitens besäßen alle so gebildeten Dimeren, unabhängig davon, ob Kopf/Kopf- oder Kopf/Schwanz-Verknüpfung vorliegt, ein Symmetrieelement (C_2 , C_s oder C_i), das mit der Anisochronie der Methoxygruppen und Olefinprotonen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **26** unvereinbar ist.

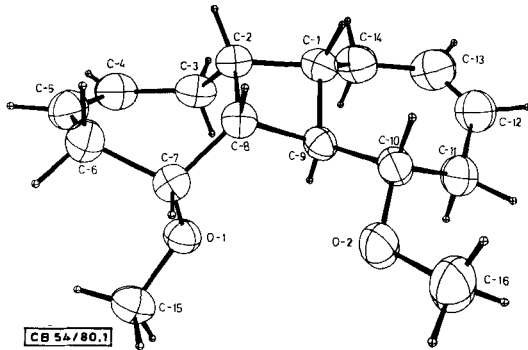


Abb. 1. Struktur des Hauptdimers **26** in stereoskopischer Darstellung (ORTEP)

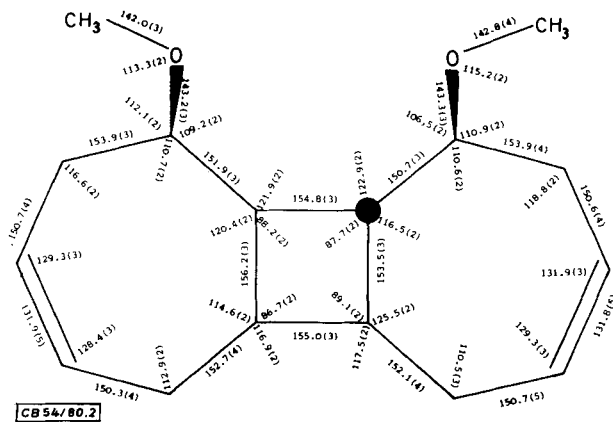


Abb. 2. Bindungslängen (pm) und -winkel ($^\circ$) in **26**

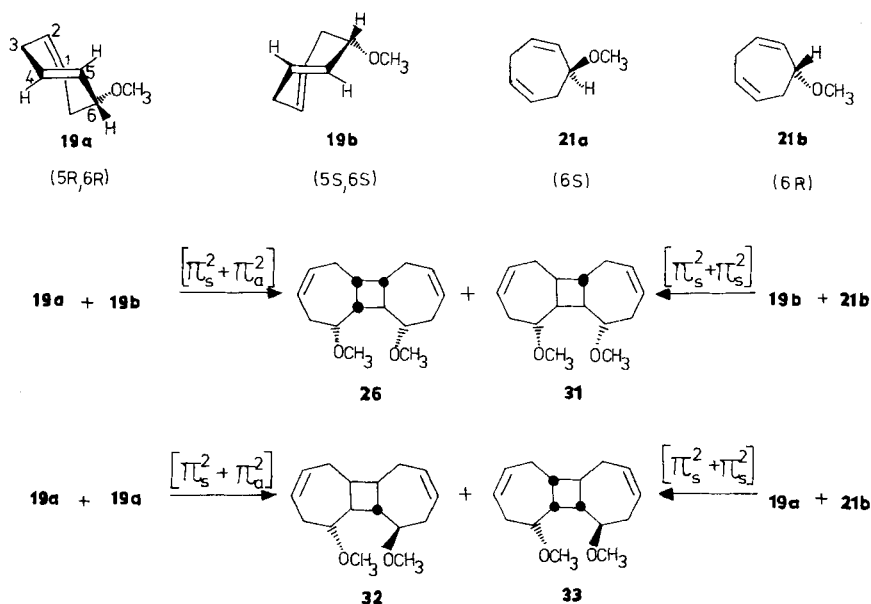
In Betracht gezogen werden muß also nur eine $[\pi_s^2 + \pi_s^2]$ -Reaktion der 4(*E*)-Doppelbindungen zweier Moleküle **19** oder eine $[\pi_s^2 + \pi_s^2]$ -Reaktion der 4(*E*)-Bindung von **19** mit der 4(*Z*)-Bindung von **21** (Schema 2).

Der antarafaciale Einsatz von **19a** und der suprafaciale Einsatz des Enantiomeren **19b** ergibt die Dimeren **26** und **31**; bei suprafaciale Einsatz von **19a** und antarafacialer Reaktion von **19b** entstehen die Enantiomeren von **26** und **31**.

26 stimmt mit der Röntgenstruktur des Hauptdimeren überein, bei dem es sich natürlich um ein Racemat handeln muß.

Die $[\pi_s^2 + \pi_a^2]$ -Cycloaddition zweier Moleküle **19** gleicher *Absolutkonfiguration* führt hingegen zu zwei Dimeren **32** und **33**, die sich in der Konfiguration einer Methoxygruppe von **26** und **31** unterscheiden.

Schema 2. Absolutkonfigurationen der Monomeren; theoretisch resultierende Dimere



Die gleichen Produkte **31** – **33** und insbesondere das als Hauptdimer nachgewiesene **26** entstehen *formal* auch bei der $[\pi_s^2 + \pi_s^2]$ -Cycloaddition von **19** mit **21** (Schema 2).

Folgende experimentelle Beobachtungen schließen diesen Reaktionsablauf jedoch aus:

a) Die Desaminierung des Nitrosoharnstoffs **6** in einem Gemisch aus dem *cis,cis*-Dien **21** und Methanol (1 : 3) ergibt die Dimeren **25** – **27** in nahezu unveränderter Absolutausbeute und relativer Zusammensetzung verglichen mit der Desaminierung im gleichen Volumen reinem Methanol (exp. Teil). Im Falle einer Dimerenbildung aus **19** und **21** sollte die Dimerenausbeute bei Zusatz von **21** größer sein.

b) Die Ausbeute an Dimeren sinkt bei zunehmender Verdünnung der Reaktionslösung mit Methanol (exp. Teil). Der Grund ist in einer abnehmenden Wahrscheinlichkeit des wirksamen Zusammenpralls zweier Moleküle **19** vor deren Isomerisierung zu sehen.

c) Bei der Freisetzung von **19** aus dem stabilen Silberperchlorat-Komplex **28** (*vide infra*) ist das Verhältnis von Dimerisierung zu Isomerisierung höher als bei der direkten Erzeugung von **19** durch Desaminierung (Tab. 1). Die mittlere Konzentration von **21** ist nach der Zerstörung des Komplexes **28** wesentlich niedriger als bei der Desaminierung, die momentane Konzentration von **19** aber wesentlich größer.

Das Hauptdimere **26** muß aus einer $[\pi_2^2 + \pi_2^2]$ -Cycloaddition der *trans*-Olefin-Einheiten von je zwei enantiomeren Molekülen **19** (**19a** und **b**) unter Kopf/Kopf-Verknüpfung hervorgehen*).

Bei hohen Methanolat-Konzentrationen ist **12**, neben Spuren von **21**, das einzige gaschromatographisch erfaßte Desaminierungsprodukt von **6** (Tab. 1). Unter diesen Bedingungen ist die Protonierung der Diazoverbindung **8**, die sich im Gleichgewicht mit dem Diazonium-Ion **7** befindet, langsam, verglichen mit ihrem Zerfall zum Norcarenylid **9**. Darum ist nicht mehr das Carbenium-Ion **11**, sondern das Carben **9** die produktbestimmende Zwischenstufe¹⁰⁾.

Die Kupfer(II)-sulfat-induzierte Desaminierung¹²⁾ von **6** ergibt eine Produktverteilung, die der unter schwach basischen Bedingungen sehr ähnlich ist (Tab. 1). Desaminiert man **6** hingegen mit methanolischem Silberperchlorat, so weisen die Etherextrakte der Reaktionslösung ein ungewöhnlich hohes Verhältnis von bicyclischem zu monocyclischem Methylether (**12/21**) auf, und Dimere sind nicht nachweisbar (Tab. 1).

In Analogie zum Verhalten⁶⁾ des Methoxy-*trans*-cycloheptens **2** reagiert ein Teil des primär entstehenden *cis*, *trans*-Olefinen **19**, bevor es Isomerisierung zum *cis*, *cis*-Olefin **21** erleidet, mit Silber-Ionen unter Bildung eines stabilen, wasserlöslichen Komplexes **28**.

Leitet man durch die gründlich extrahierte Reaktionslösung bei 0°C Ammoniak, so wird das reversibel stabilisierte *cis*, *trans*-Dien **19** wieder freigesetzt. Anschließend extrahiert man mit Ether nur **21** und die Dimeren **25**–**27** (Tab. 1).

Das Verhältnis von Dimerisierung zu *cis/trans*-Isomerisierung ist in diesem Fall etwas größer als bei direkter Desaminierung. Das kann mit der höheren momentanen Konzentration von **19** bei der Zerstörung des Silberkomplexes begründet werden.

Wird die Desaminierung von **6** mit Natriumformiat in Furan/Methanol (1 : 1) durchgeführt, so findet man sieben zusätzliche Produkte (**10**, **14**, **15**, **17**, **18**, **23**, **24**; Tab. 2 und Schema 1). Ihre Identifizierung erfolgte durch spektroskopischen Vergleich und nach Hydrierung durch gaschromatographischen Vergleich mit den entsprechenden gesättigten Verbindungen⁴⁾.

Die Dimeren **25**–**27**, die in Abwesenheit von Furan 14% der Produkte ausmachen, sind in Gegenwart von Furan nicht mehr nachweisbar. Die Diels-Alder-Reaktion von **19** muß als sehr schnell im Vergleich zur Dimerisierung angesehen werden.

Der von Furan abgefangene Anteil der 6-substituierten 1(*Z*),4(*E*)-Cycloheptadiene **19** (86%) und **20** (81%) ist vergleichbar mit dem von 3-Methoxy-1(*Z*),4(*E*)-cycloheptadien (**4**) (85%)⁵⁾, aber etwas geringer als der von 3-Methoxy-1(*E*)-cyclohepten (**2**) (96%)⁴⁾ unter gleichen Bedingungen.

Der geringe Ausbeuteunterschied läßt keine zweifelsfreie Begründung zu. Vermutlich bewirkt jedoch der Einbau einer zusätzlichen *cis*-Doppelbindung in ein *trans*-Cyclohepten-Gerüst eine geringe Zunahme der Ringspannung. Die daraus resultierende Zunahme der Deformation der *trans*-Doppelbindung könnte die *trans/cis*-Isomerisierung stärker als die Diels-Alder-Reaktion beschleunigen.

* Anmerkung bei der Ergänzung (28. 4. 1980): Nach Abschluß dieser Arbeit wurde auch über die Stereochemie der Dimerisierung von photochemisch erzeugten *trans*-Cycloheptenonen berichtet: H. Hart und E. Dunkelblum, J. Org. Chem. **44**, 4752 (1979).

Hervorzuheben bleibt, daß alle beobachteten Desaminierungsprodukte stereospezifisch gebildet werden, das heißt **10**, **12**, **13**, **14** und **15** waren bezüglich des Norcaren-Systems ausschließlich *exo*-konfiguriert, **17**, **18**, **23** und **24** ausschließlich Cycloaddukte der (*5RS*, *6RS*)-Diene **19** und **20**. Gaschromatogramme und Spektren lieferten keinerlei Hinweise auf die Bildung von *endo*-Norcaren-Produkten und Abfangprodukten von (*5RS*, *6SR*)-Dienen **29**. Die beobachtete Stereospezifität läßt sich am besten mit dem Auftreten eines „halbgeöffneten“ Norcaren-Kations **11** als produktbestimmende Zwischenstufe erklären¹³.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Zentralen Verfügungsfonds der GH Wuppertal* gefördert. Ich danke Herrn Prof. Dr. H. Gotthardt¹⁴) und Herrn Dr. F. Scheidt¹⁵) für apparative Unterstützung, Herrn Dr. D. Müller¹⁵) und Herrn Ing. grad. J. Völker¹⁴) für die Aufnahme der Massenspektren, Herrn Dipl.-Chem. O. Huss¹⁴) für die Berechnung der Röntgenstruktur von **26**. Für die Aufnahme des Datensatzes und die Zurverfügungstellung von Computer-Rechenzeit danke ich dem *Max-Planck-Institut für Kohlenforschung (Mülheim/Ruhr)*.

Experimenteller Teil

Geräte und Betriebsbedingungen: IR-Spektren: Perkin Elmer 397. – ¹H-NMR-Spektren (TMS als interner Standard): Varian EM 390. – Massenspektren und Hochauflösungen (70 eV): Varian Mat CH5 und CH7. – GC/MS-Kopplungen: Varian Aerograph 1400/Varian Mat 311 A (Helium als Trägergas, 20 eV, 90-m-Glaskapillarsäule mit Carbowax 20M, 180 °C). – Analytische Gaschromatographie (AGC): Siemens L 350 mit FID, 50-m-Glaskapillarsäule mit Carbowax 20M, Stickstoff als Trägergas. Angeschlossen war der elektronische Integrator Shimadzu Chromatopac-E1 A. – Präparative Gaschromatographie (PGC): Varian Aerograph 920, WLD, 100–110 ml Helium/min. Trennsäulen: A: 2.5 m 3/8" Aluminiumsäule, gefüllt mit 20% Carbowax 20M auf Chromosorb WAW 60/80 mesh. B: 1.5 m 3/8" Aluminiumsäule, gefüllt mit 20% Carbowax 20 M auf Chromosorb WAW 60/80 mesh. C: 6 m 1/4" Stahlsäule, gefüllt mit 10% Fluorsilikon QF1 auf Chromosorb W-HP 80/100 mesh.

N-(Bicyclo[4.1.0]hept-3-en-7-*exo*-yl)-*N*-nitrosoharnstoff (**6**): Der Curtius-Abbau von *exo*-Bicyclo[4.1.0]hept-3-en-7-carbonsäure¹⁶) folgte den Angaben in Lit.¹⁷) und ergab (Bicyclo[4.1.0]hept-3-en-7-*exo*-yl)harnstoff mit 84% Ausb., Schmp. 119–120 °C (aus Essigester). – IR (KBr): 3495, 3450, 3250 (breit), 3190 (breit), 3033, 2900, 2882, 2839, 1690, 1577, 1475, 1428, 1345, 800, 670 cm⁻¹.

C₈H₁₂N₂O (152.2) Ber. C 63.13 H 7.95 N 18.41 Gef. C 63.17 H 7.57 N 18.46

Zu 28.56 g (185 mmol) des obigen Harnstoffs in 240 ml Eisessig/120 ml Acetanhydrid wurde bei –5 °C innerhalb von 1 h die Lösung von 20 g (290 mmol) Natriumnitrit in 120 ml Wasser getropft. Zum Ausfällen des Nitrosoharnstoffs wurde 1 l Eiswasser zugegeben und eine weitere h bei 0 °C gerührt. Der gelbe Feststoff wurde abgesaugt, mit Eiswasser, dann Pentan gewaschen, in Ether gelöst, durch Zugabe des dreifachen Volumens Pentan wieder ausgefällt, abgesaugt und i. Vak. getrocknet. Ausb. 30.2 g (89%), Schmp. 82–83 °C (Zers.). – IR (CCl₄): 3540, 3494, 3425, 3320, 3250 (alle N–H); 3037 (=C–H), 1740 (C=O), 1517 (N=O), 1395, 950 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.56 (s, breit, 2H, NH₂), 5.56 (s, 2H, 3-, 4-H), 2.48 (s, breit, 4H, 2-, 5-H), 2.28 (t, *J* = 3.4 Hz, 1H, 7-H), 1.30 (s, breit, 1-, 6-H).

C₈H₁₁N₃O₂ (181.2) Ber. C 53.03 H 6.12 N 23.19 Gef. C 53.03 H 6.05 N 23.19

Analytische Desaminierungen von 6 in Methanol (Tab. 1): Vorgelegt wurden Suspensionen von 2 mmol der in Tab. 1 angegebenen Salze in 5 ml absol. Methanol bzw. 20 ml der methanolischen Lösungen von Natriummethylat. In einen 50-ml-Meßkolben wurden 1.8118 g (10.0 mmol) **6** eingewogen und mit absol. Methanol bis zur Marke aufgefüllt. Jeweils 5 ml dieser Lösung wurden innerhalb von 2 min in die gerührte Lösung bzw. Suspension der Base getropft. Es wurde 2 Tage bei Raumtemp. im verschlossenen Kolben gerührt, beim Ansatz mit Silberperchlorat unter Lichtausschluß. Beobachtete Entfärbungsdauer: NaOCH₃ momentan; Na₂CO₃ 15 min; NaHCO₃ 0.5 Tage; HCO₂Na 2 Tage. Allen Ansätzen wurde 1 ml einer methanolischen Lösung zugefügt, die genau 0.5 M an Anisol war (interner Standard). Es wurde das doppelte Volumen Wasser zugefügt und 4mal mit je 5 ml Pentan extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden einmal mit 5 ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und analysiert (AGC, 30–180°C, 2°C/min). Beim Ansatz mit Silberperchlorat wurde anschließend erneut 1 ml Standardlösung zugefügt, mit 5 ml Ether überschichtet und bei 0°C unter Rühren 15 min lang Ammoniak eingeleitet. Dann wurde erneut wie oben extrahiert und analysiert. Die relativen Produktanteile wurden aus den elektronisch integrierten Peakflächen der Gaschromatogramme berechnet und sind unkorrigiert. Ausbeuten wurden auf Anisol als internen Standard bezogen. Dabei wurden alle Produkt-Peakflächen mit dem Faktor 1.1 multipliziert, der aus einer äquimolaren Mischung von Anisol und **21** experimentell ermittelt wurde. Retentionszeiten können Tab. 2 entnommen werden.

Trennung und Identifizierung der Desaminierungsprodukte: 10 mmol **6** wurden mit 20 mmol Natriumhydrogencarbonat in 50 ml Methanol desaminiert und analog zur analytischen Desaminierung aufgearbeitet. Das Pentan wurde über eine Vigreux-Kolonne abdestilliert und der Rückstand im stehenden Vakuum (0.001 Torr) bis 70°C Badtemp. kurzwegdestilliert. Das klare, farblose Destillat wurde gaschromatographisch aufgetrennt (PGC, Säule A, 85°C. Retentionszeiten: **16** 12.2 min, **12** 41.5, **21** 56.8, **X** 65.3). Der rotbraune Rückstand der Kurzwegdestillation wurde in wenig Ether gelöst. AGC-Analyse zeigte ausschließlich eine Mischung der drei Dimeren **25–27** an. Die Trennung erfolgte gaschromatographisch (PGC, Säule C, 140°C. Retentionszeiten: **25** 72 min, **26** 96, **27** 104).

1,3,5-Cycloheptatrien (16): IR-Spektrum übereinstimmend mit dem eines käuflichen Präparats.

7-exo-Methoxybicyclo[4.1.0]hept-3-en (12): IR (CCl₄): 3035, 2992, 2940, 2900, 2842, 2822, 1657 (schwach), 1455, 1440, 1423, 1342, 1230, 1214, 1190, 1136, 1017, 978, 666 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 5.37 (s, schwach verbreitert, 2H, 3-, 4-H), 3.22 (s, OCH₃), 2.96 (t, *J* = 2.6 Hz, 1H, 7-H), 2.16–2.45 (m, 4H), 1.02–1.22 (m, 2H, 1-, 6-H). – MS: *m/e* = 124 (M⁺), 109 (M⁺ – CH₃), 92 (Basispeak, M⁺ – CH₃OH), 91, 79, 77.

C₈H₁₂O (124.2) Ber. C 77.38 H 9.74 Gef. C 77.41 H 9.86

6-Methoxy-1,4-cycloheptadien (21): IR (CCl₄): 3128, 2984, 2937, 2913 (Schulter), 2824, 1657 (schwach), 1180, 1119 (Schulter), 1098, 686 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 5.59 (m, 4H, 1-, 2-, 4-, 5-H), 3.90 (m, 1H, 6-H), 3.27 (m, OCH₃), 2.81 (m, 2H, 3-H), 2.05–2.60 (m, 2H, 7-H). – MS: *m/e* = 124 (M⁺), 123, 109 (M⁺ – CH₃), 92 (Basispeak, M⁺ – CH₃OH), 91, 79, 78, 77, 66.

C₈H₁₂O (124.2) Ber. C 77.38 H 9.74 Gef. C 77.29 H 9.77

Dimeres 25: IR (CCl₄): 3017, 2980 (Schulter), 2918, 2840 (Schulter), 2822, 1650 (schwach), 1453, 1446, 1357, 1109, 660 cm⁻¹. – GC/MS: *m/e* = 248 (sehr schwach, M⁺), 216 (M⁺ – CH₃OH), 184 (M⁺ – 2CH₃OH), 130, 129, 117, 97, 93, 92, 91 (Basispeak, C₇H₇⁺), 79, 77, 75, 71, 67.

Dimeres 26: Schmp. 48°C (aus Methanol/Wasser). – IR (KBr): 3012, 2984, 2937, 2918, 2862, 2824, 1640 (schwach), 1442, 1140, 1106, 1094 (Schulter), 1073, 790, 678, 654 cm⁻¹. – NMR: im

theoretischen Teil der Arbeit beschrieben. – MS: $m/e = 248$ (schwach, M^+), 216 ($M^+ - CH_3OH$), 184 ($M^+ - 2CH_3OH$), 130, 129, 123, 117, 109, 97, 93, 92, 91 (Basispeak, $C_7H_7^+$), 79, 77, 75, 71, 67.

$C_{16}H_{24}O_2$ (248.4) Ber. C 77.38 H 9.74 Gef. C 76.77 H 9.49

Dimeres 27: GC/MS: $m/e = 248$ (sehr schwach, M^+), 216 ($M^+ - CH_3OH$), 184 (schwach, $M^+ - 2CH_3OH$), 177, 130, 123, 121, 117, 109, 105, 97, 93, 92, 91 (Basispeak, $C_7H_7^+$), 79, 77, 75, 71, 67.

Röntgenstrukturanalyse von 26

Kristalldaten: Monokline, farblose Nadeln; Gitterkonstanten $a = 1016.8$ (1) pm, $b = 713.3$ (1) pm, $c = 1940.1$ (2) pm, $\beta = 94.72$ (1)°, $v = 1402.35 \text{ \AA}^3$, $z = 4$, $d_{\text{ber.}} = 1.176 \text{ g cm}^{-3}$, $d_{\text{exp.}} = 1.17 \text{ g cm}^{-3}$ (Flotations-Methode), $\mu = 0.703 \text{ cm}^{-1}$, Raumgruppe: $P2_1/c - (C_{2h}^5)$.

Intensitätsmessung: Mit Hilfe eines CAD-4-Diffraktometers wurden 3501 Reflexe ($1^\circ < 2\theta \leq 54^\circ$) mit Mo- K_α -Strahlung ($\lambda = 71.069$ pm) vermessen. Die Datenkorrektur wurde ohne Absorptionskorrektur durchgeführt und lieferte 1993 Reflexe $I \geq 2\sigma(I)$, die zur Strukturbestimmung verwendet wurden.

Strukturbestimmung und Verfeinerung: Die Strukturaufklärung erfolgte nach der symbolischen Additionsmethode. Die Verfeinerung durch Differenz-Fourier-Synthesen und abschließende LSQ-Rechnungen mit anisotropen Temperaturfaktoren für die C- und O-Atome führten zu einem R -Faktor von 5.8% ($R_w = 6.3\%$). Die Parameter sind in Tab. 3 und 4 zusammengestellt.

Tab. 3. Atompositionen^{a)} im Dimeren 26; Standardabweichungen in Klammern

Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
O - 1	0.8985 (2)	0.3142 (2)	- 0.1831 (1)	H - 3'	0.612 (3)	0.689 (4)	- 0.216 (1)
O - 2	0.8947 (2)	0.2333 (3)	0.0053 (1)	H - 4	0.632 (2)	0.540 (4)	- 0.318 (1)
C - 1	0.6284 (2)	0.5452 (4)	- 0.0793 (1)	H - 5	0.660 (2)	0.246 (4)	- 0.340 (1)
C - 2	0.6093 (2)	0.4599 (3)	- 0.1529 (1)	H - 6	0.767 (2)	0.041 (4)	- 0.264 (1)
C - 3	0.6639 (3)	0.5718 (4)	- 0.2113 (1)	H - 6'	0.633 (3)	0.072 (4)	- 0.225 (1)
C - 4	0.6540 (3)	0.4682 (5)	- 0.2789 (1)	H - 7	0.825 (2)	0.074 (3)	- 0.146 (1)
C - 5	0.6726 (3)	0.2881 (5)	- 0.2901 (1)	H - 8	0.643 (2)	0.201 (3)	- 0.106 (1)
C - 6	0.7118 (3)	0.1349 (4)	- 0.2390 (1)	H - 9	0.829 (2)	0.498 (3)	- 0.083 (1)
C - 7	0.7892 (2)	0.1953 (3)	- 0.1712 (1)	H - 10	0.705 (2)	0.297 (3)	0.025 (1)
C - 8	0.6997 (2)	0.2959 (3)	- 0.1244 (1)	H - 11	0.914 (3)	0.583 (4)	0.042 (1)
C - 9	0.7548 (2)	0.4289 (3)	- 0.0659 (1)	H - 11'	0.864 (3)	0.481 (4)	0.104 (1)
C - 10	0.7881 (2)	0.3641 (4)	0.0074 (1)	H - 12	0.731 (2)	0.730 (4)	0.109 (1)
C - 11	0.8283 (3)	0.5313 (4)	0.0546 (2)	H - 13	0.611 (3)	0.891 (4)	0.030 (1)
C - 12	0.7309 (3)	0.6881 (5)	0.0611 (2)	H - 14	0.718 (3)	0.806 (4)	- 0.083 (1)
C - 13	0.6569 (3)	0.7833 (5)	0.0144 (2)	H - 14'	0.554 (3)	0.817 (4)	- 0.078 (1)
C - 14	0.6365 (3)	0.7534 (4)	- 0.0626 (2)	H - 15a	1.036 (3)	0.100 (4)	- 0.186 (1)
C - 15	1.0000 (3)	0.2204 (4)	- 0.2157 (2)	H - 15b	1.085 (3)	0.312 (4)	- 0.215 (1)
C - 16	0.9315 (4)	0.1393 (6)	0.0689 (2)	H - 15c	0.971 (3)	0.202 (4)	- 0.267 (1)
H - 1	0.559 (2)	0.491 (3)	- 0.053 (1)	H - 16a	0.978 (3)	0.232 (4)	0.105 (1)
H - 2	0.517 (2)	0.427 (3)	- 0.167 (1)	H - 16b	0.860 (3)	0.100 (4)	0.091 (1)
H - 3	0.757 (3)	0.611 (4)	- 0.199 (1)	H - 16c	0.986 (3)	0.027 (4)	0.060 (1)

a) Die Atomnummern sind Abb. 1 zu entnehmen.

Tab. 4. Thermische Parameter des Dimeren **26**; Standardabweichungen in Klammern

Atom	$U_{11}^{b)}$ ($U_{150}^{c)}$	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{23}	U_{13}
O - 1	0.0370 (8)	0.0428 (9)	0.0501 (9)	-0.0020 (8)	-0.0049 (8)	0.0080 (8)
O - 2	0.0619 (11)	0.0579 (12)	0.0386 (9)	0.0177 (10)	0.0057 (9)	0.0055 (8)
C - 1	0.0375 (13)	0.0368 (14)	0.0522 (15)	-0.0006 (11)	-0.0026 (12)	0.0092 (11)
C - 2	0.0333 (13)	0.0391 (14)	0.0449 (14)	-0.0003 (11)	0.0037 (12)	0.0026 (10)
C - 3	0.0443 (15)	0.0398 (14)	0.0595 (18)	0.0056 (13)	0.0145 (14)	0.0056 (13)
C - 4	0.0508 (16)	0.0671 (21)	0.0442 (16)	0.0016 (15)	0.0208 (16)	0.0057 (12)
C - 5	0.0479 (15)	0.0701 (20)	0.0379 (14)	-0.0030 (15)	0.0031 (15)	0.0032 (12)
C - 6	0.0467 (16)	0.0490 (16)	0.0441 (14)	-0.0039 (14)	-0.0067 (13)	0.0022 (12)
C - 7	0.0381 (13)	0.0336 (12)	0.0393 (13)	-0.0017 (11)	0.0016 (12)	0.0024 (10)
C - 8	0.0387 (13)	0.0301 (12)	0.0367 (12)	-0.0038 (11)	0.0036 (11)	0.0048 (10)
C - 9	0.0355 (12)	0.0348 (13)	0.0376 (13)	-0.0018 (11)	-0.0007 (11)	0.0066 (10)
C -10	0.0439 (14)	0.0444 (14)	0.0373 (13)	0.0019 (12)	-0.0017 (12)	0.0067 (11)
C -11	0.0522 (17)	0.0608 (19)	0.0470 (16)	-0.0007 (15)	-0.0126 (15)	0.0022 (13)
C -12	0.0619 (19)	0.0675 (21)	0.0668 (20)	0.0016 (17)	-0.0320 (18)	0.0038 (16)
C -13	0.0643 (20)	0.0549 (20)	0.0941 (26)	0.0098 (17)	-0.0360 (20)	0.0001 (19)
C -14	0.0570 (19)	0.0406 (16)	0.0836 (23)	0.0095 (15)	-0.0090 (16)	0.0051 (17)
C -15	0.0439 (15)	0.0599 (19)	0.0591 (19)	0.0055 (15)	-0.0003 (16)	0.0132 (13)
C -16	0.0797 (24)	0.0659 (22)	0.0448 (17)	0.0173 (20)	0.0084 (16)	0.0003 (17)
H - 1	0.043 (7)	H - 7	0.036 (6)	H -14	0.064 (9)	
H - 2	0.036 (6)	H - 8	0.040 (6)	H -14'	0.055 (8)	
H - 3	0.051 (7)	H - 9	0.029 (6)	H -15a	0.072 (8)	
H - 3'	0.054 (8)	H -10	0.035 (6)	H -15b	0.051 (7)	
H - 4	0.054 (8)	H -11	0.046 (7)	H -15c	0.065 (8)	
H - 5	0.055 (8)	H -11'	0.062 (8)	H -16a	0.066 (9)	
H - 6	0.055 (8)	H -12	0.056 (8)	H -16b	0.065 (10)	
H - 6'	0.049 (7)	H -13	0.071 (9)	H -16c	0.061 (8)	

Die thermischen Parameter entsprechen der Formel

$$b) \exp. [-2\pi^2 (U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^{*}b^{*} + 2U_{13}hla^{*}c^{*} + 2U_{23}klb^{*}c^{*})].$$

$$c) \exp. [-8\pi^2 U (\frac{\sin \theta}{\lambda})^2].$$

Desaminierung von 6 in Methanol/6-Methoxy-1,4-cycloheptadien (21): 362.4 mg (2.0 mmol) **6** wurden 2 Tage bei Raumtemp. in der Suspension aus 336 mg (4.0 mmol) Natriumhydrogencarbonat, 450 μ l gaschromatographisch gesäubertem **21** und 1350 μ l absol. Methanol gerührt. Es wurde genau 1.0 mmol Anisol in 2 ml absol. Methanol zugefügt und wie bei den anderen analytischen Desaminierungen aufgearbeitet und analysiert. In einem parallelen Ansatz wurden 2.0 mmol **6** mit 4.0 mmol NaHCO₃ in 1800 μ l absol. Methanol gerührt, dann wurde ebenso aufgearbeitet und analysiert. Folgende Absolutausbeuten (%) an Dimeren wurden gefunden:

	25	26	27	Summe
in Methanol	3.4	16.9	3.9	24.2
in 21 /Methanol (1:3)	0.6	17.7	3.7	22.0

Die erhöhte Dimeren-Ausbeute gegenüber Tab. 1 ist auf die höhere Konzentration von **19** (geringere Lösungsmittelmeng; höhere Wahrscheinlichkeit des Aufeinandertreffens zweier Moleküle **19** vor deren Isomerisierung) zurückzuführen.

Desaminierung von 6 in Furan/Methanol: Eine Mischung aus 75 ml Furan und 75 ml absol. Methanol wurde auf ein Gemisch von 5.435 g (30.0 mmol) **6** und 4.081 g (60.0 mmol) Natriumformiat gegossen. Es wurde 60 h bei Raumtemp. unter Feuchtigkeitsausschluß gerührt. Das Furan

und ein Teil des Methanols wurden bei Raumtemp. im Wasserstrahlvakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit 50 ml Wasser verdünnt und mehrmals mit Ether extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, im Wasserstrahlvakuum auf ein Volumen von ca. 5 ml eingengt und analysiert (AGC, 100–200 °C, 2 °C/min, Tab. 2). Die Isolierung der Produkte erfolgte gaschromatographisch (PGC, Säule B, 120–190 °C). **14** und **15** spalteten unter den PGC-Bedingungen in Analogie zu den entsprechenden Δ^2 -Norcaran-Verbindungen⁵⁾ Methanol ab unter Bildung von **10**. Die Identifizierung von **14** und **15** erfolgte durch Korrelation mittels Hydrierung mit den früher⁴⁾ isolierten und charakterisierten Norcaran-Verbindungen *cis*- und *trans*-2-(Bicyclo[4.1.0]hept-7-*exo*-yl)-5-methoxy-2,5-dihydrofuran. Bei der Hydrierung einer 20-mg-Probe des aufgearbeiteten Desaminierungsgemischs von **6** in 2 ml Benzol mit einer Spatelspitze Platin(IV)-oxid als Katalysator entstanden die gleichen Produkte (AGC) wie bei Hydrierung der Desaminierungsgemische aus **1** bzw. **3** (Tab. 2).

2-(Bicyclo[4.1.0]hept-3-*en*-7-*exo*-yl)furan (**10**): IR (CCl₄): 3120 (schwach), 3034 (=C–H), 3000 (Schulter, Cyclopropyl-H), 2905, 2842, 1657 (C=C), 1602, 1511, 1438, 1343, 1245, 1220, 1180, 1150, 1099, 1082, 1040, 1010 (C–O), 957, 943, 888, 882, 665, 600 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 7.10 (m, 1H, 5-H), 6.12 (dd, $J_{3,4} = 3$, $J_{4,5} = 2.1$ Hz, 1H, 4-H), 5.78 (d, $J_{3,4} = 3$ Hz, 1H, 3-H), 5.47 (s, breit, 2H, 8-, 9-H), 2.40 (m, 4H, 7-, 10-H), 1.83 (t, $J_{6,12} = J_{11,12} = 4.6$ Hz, 1H, 12-H), 1.45 (m, 2H, 6-, 11-H). – MS: $m/e = 160$ (M⁺, Basispeak), 94, 92 (M⁺ – Furan), 91 (C₇H₇⁺), 81, 79, 77.

C₁₁H₁₂O (160.2) Ber. C 82.46 H 7.55 Gef. C 82.51 H 7.51

Ameisensäure-bicyclo[4.1.0]hept-3-*en*-7-*exo*-ylester (**13**): IR (CCl₄): 3037 (=C–H), 2938 (Schulter), 2905, 2845, 1740 (C=O), 1658 (schwach, C=C), 1440, 1190, 1172 (C–O), 667 cm⁻¹. – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 7.62 (s, 1H, O₂CH), 5.31 (s, schwach verbreitert, 2H, 3-, 4-H), 3.99 (t, $J = 2.4$ Hz, 1H, 7-H), 2.13 (m, 4H, 2-, 5-H), 1.13 (m, 2H, 1-, 6-H).

Ameisensäure-2,5-cycloheptadien-1-ylester (**22**): IR (CCl₄): 3037 (=C–H), 2930, 2863 (schwach), 1732 (C=O), 1660 (schwach, C=C), 1189 (Schulter), 1178, 1171 (C–O), 935, 683 cm⁻¹. – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 7.73 (s, 1H, O₂CH), 5.57 (m, 5H, 1-, 2-, 3-, 5-, 6-H), 2.64 (m, 2H, 4-H), 2.35 (m, 2H, 7-H). – MS: $m/e = 124$ (schwach, M⁺ – CH₂), 109 (schwach, M⁺ – HCO), 93 (schwach, M⁺ – HCO₂), 92 (Basispeak, M⁺ – HCO₂H), 91 (C₇H₇⁺), 79 (C₆H₇⁺), 77 (C₆H₅⁺). Hochoflösung von $m/e = 109$ C₇H₉O Ber. 109.06534, Gef. 109.0650.

(1*r*H,2*t*H,8*c*H,9*c*H)-7*c*-Methoxy-12-oxatricyclo[7.2.1.0^{2,8}]dodeca-4,10-dien (**17**): IR (CCl₄): 3080 (schwach, =C–H), 3020 (=C–H), 2938, 2900 (Schulter), 2840, 1645 (schwach, C=C), 1440, 1325, 1132, 1104, 1096 (C–O), 1012, 915 (Schulter), 906, 895, 880, 707, 649 cm⁻¹. – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 6.22 (dd, $J_{10,11} = 6$, $J_{9,10} = 1.6$ Hz, 1H, 10-H), 5.82 (dd, $J_{10,11} = 6$, $J_{1,11} = 1.6$ Hz, 1H, 11-H), 5.43 (m, 2H, 4-, 5-H), 4.83 (s, breit, 1H, 9-H), 4.55 (dm, $J_{1,2} = 3$ Hz, 1H, 1-H), 3.34 (m, $J_{7,8} = 10.5$ Hz, bestimmt durch Doppelresonanz, 1H, 7-H), 3.16 (s, 3H, OCH₃), 1.0–2.73 (m, 6H). – MS (**17** + **23**, 1:1): $m/e = 160$ (schwach, M⁺ – CH₃OH), 124 (M⁺ – Furan), 109, 92 (Basispeak), 91 (C₇H₇⁺), 79, 78, 66.

C₁₂H₁₆O₂ (192.3) Ber. C 74.97 H 8.39 Gef. C 75.43 H 8.60

[Gemisch von **17** und **23** (1:1)]

(1*r*H,2*c*H,8*t*H,9*c*H)-7*t*-Methoxy-12-oxatricyclo[7.2.1.0^{2,8}]dodeca-4,10-dien (**23**): IR (CCl₄): 3080 (schwach, =C–H), 3020 (=C–H), 2938, 2900 (Schulter), 2840, 1642 (schwach, C=C), 1438, 1330, 1134, 1099 (C–O), 1011, 904, 707 cm⁻¹. – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 6.10 [AB-System (ddd), $J_{10,11} = 6$, $J_{1,11} = J_{9,10} = 1.5$ Hz, 2H, 10-, 11-H], 5.50 (m, 2H, 4-, 5-H), 5.01 (d, $J_{8,9} = 3.5$ Hz, 1H, 9-H), 4.26 (s, 1H, 1-H), 3.04 (s, OCH₃), 0.93–2.90 (m, 6H). – MS, Elementaranalyse: siehe **17**.

(1*r*H,2*t*H,8*c*H,9*c*H)-7*c*-Formyloxy-12-oxatricyclo[7.2.1.0^{2,8}]dodeca-4,10-dien (**18**): IR (CCl₄): 3020 (schwach, =C–H), 2925, 2900 (Schulter), 1732 (C=O), 1176 (C–O), 904, 708 cm⁻¹. – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 7.67 (s, 1H, O₂CH), 6.12 (dd, *J*_{10,11} = 6.0, *J*_{9,10} = 1.6 Hz, 1H, 10-H), 5.79 (dd, *J*_{10,11} = 6.0, *J*_{1,11} = 1.5 Hz, 1H, 11-H), 5.03–5.56 (m, 3H, 4-, 5-, 7-H), 4.64 (s, 1H, 9-H), 4.47 (dm, *J*_{1,2} ≈ 3 Hz, 1H, 1-H), 1.0–3.0 (m, 6H). Elementaranalyse: siehe **24**.

(1*r*H,2*c*H,8*t*H,9*c*H)-7*t*-Formyloxy-12-oxatricyclo[7.2.1.0^{2,8}]dodeca-4,10-dien (**24**): IR (KBr): 3028 (schwach, =C–H), 3000 (=C–H), 2953, 2940, 1710 (C=O), 1642 (schwach, C=C), 1171 (C–O), 1056, 902, 819, 710 cm⁻¹. – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 7.63 (s, 1H, O₂CH), 6.20 [AB-System (ddd), *J*_{10,11} = 6.0, *J*_{1,11} = *J*_{9,10} = 1.5 Hz, 2H, 10-, 11-H], 5.45 (m, 2H, 4-, 5-H), 4.79 (d, *J*_{8,9} = 3.0 Hz, 1H, 9-H), 4.50 (m, *J*_{7,8} ≈ 9 Hz, bestimmt durch Doppelresonanz, 1H, 7-H), 4.20 (s, 1H, 1-H), 1.73–2.63 (m, 5H), 1.15 (m, 1H, 2-H). – MS: *m/e* = 160 (M⁺–HCO₂H), 92 (Basispeak, 160–Furan), 91 (C₇H₇⁺), 68 (Furan⁺). Hochauflösung von *m/e* = 160: C₁₁H₁₂O Ber. 160.08882, Gef. 160.08828.

Gemisch von **18** und **24** (1 : 1): C₁₂H₁₄O₃ (206.2) Ber. C 69.89 H 6.84 Gef. C 70.46 H 6.79

Literatur

- 1) ^{1a}) K. B. Becker und J. L. Chappuis, Helv. Chim. Acta **62**, 34 (1979). – ^{1b}) H.-U. Wagner, G. Szeimies, J. Chandrasekhar, P. v. R. Schleyer, J. A. Pople und J. S. Binkley, J. Am. Chem. Soc. **100**, 1210 (1978). – ^{1c}) W. G. Dauben und J. D. Robbins, Tetrahedron Lett. **1975**, 151. – ^{1d}) R. Keese, Angew. Chem. **87**, 568 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 528 (1975).
- 2) ^{2a}) E. Dunkelblum, H. Hart und M. Suzuki, J. Am. Chem. Soc. **99**, 5074 (1977). – ^{2b}) Y. Inoue, S. Takamuku und H. Sakurai, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, **1977**, 1635. – ^{2c}) P. J. Kropp, E. J. Reardon jr., Z. L. F. Gaibel, K. F. Williard und J. H. Hattaway jr., J. Am. Chem. Soc. **95**, 7058 (1973), und dort zitierte frühere Arbeiten. – ^{2d}) E. J. Corey, M. Tada, R. LaMahieu und L. Libit, J. Am. Chem. Soc. **87**, 2051 (1965), und P. E. Eaton und K. Lin, ebenda **87**, 2052 (1965).
- 3) ^{3a}) Übersicht: J. F. Liebman und A. Greenberg, Chem. Rev. **76**, 311 (1976). – ^{3b}) Ausnahme: E. J. Corey, F. A. Carey und R. A. E. Winter, J. Am. Chem. Soc. **87**, 934 (1965).
- 4) W. Kirmse und H. Jendralla, Chem. Ber. **111**, 1857 (1978).
- 5) W. Kirmse und H. Jendralla, Chem. Ber. **111**, 1873 (1978).
- 6) H. Jendralla, Angew. Chem. **92**, (1980), zur Veröffentlichung eingereicht.
- 7) R. B. Woodward und R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. **87**, 395 (1965).
- 8) Eine Stereochemie, die einer [π₂⁺ + π₂⁻]-Reaktion entspricht, wurde bei der Dimerisierung eines gespannten, polarisierten Brückenkopf-Olefins gefunden: H. O. House, M. B. DeTar und D. VanDerveer, J. Org. Chem. **44**, 3793 (1979).
- 9) Die Röntgenstrukturanalyse von **26** wurde von Herrn Dipl.-Chem. O. Huss (GH Wuppertal) durchgeführt.
- 10) Über die experimentellen Belege für diesen Mechanismus wurde in analogen Fällen ausführlich berichtet. Siehe Lit. ⁴, ⁵, ¹¹).
- 11) W. Kirmse, O. Schnurr und H. Jendralla, Chem. Ber. **112**, 2120 (1979).
- 12) Zur Katalyse der Nitrosoharnstoff-Desaminierung durch Übergangsmetall-Ionen siehe W. J. Zeller und S. Ivankovic, Naturwissenschaften **59**, 82 (1972); K. W. Stahl, F. E. Köster und E. Schlimme, Synthesis **1974**, 426, sowie Lit. ⁴).
- 13) Siehe die Diskussion in Lit. ⁴) und die dort zitierten Arbeiten.
- 14) Gesamthochschule Wuppertal.
- 15) Ruhruniversität Bochum.
- 16) H. Musso und U. Biethan, Chem. Ber. **97**, 2282 (1964).
- 17) W. Kirmse und T. Olbricht, Chem. Ber. **108**, 2606 (1975).