

Synthese, Thermolyse und Photolyse substituierter 3,4-Epoxy-cycloalkene¹⁾

Wolfgang Eberbach* und Jean Claude Carré

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

Eingegangen am 21. Juli 1980

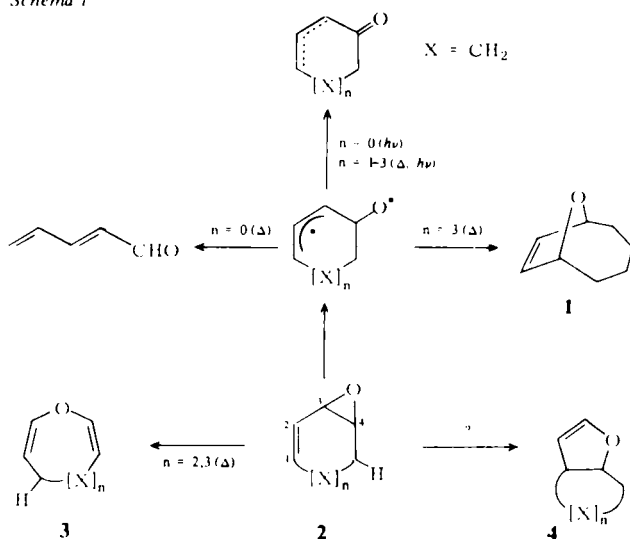
Die substituierten Epoxy-cycloalkene 5–7 reagieren thermisch bei 200–250°C unter einleitender C/O-Ringspaltung zu den Benzol-Derivaten 10, 15 und 18. Im Falle von 6 und 7 werden oberhalb von ca. 300°C (Kurzzeitpyrolyse-Bedingungen) neben den Aromaten 15/18 die Furane 16 bzw. 19 isoliert. Photochemisch wandeln sich 5–7 unter C/C-Ringöffnung in die anellierte 2,3-Dihydrofurane 11, 17 bzw. 20 um. Eine analoge Ringerweiterung (zu 21) geht das Epoxy-cyclohepten 8 sowohl bei thermischer als auch bei elektronischer Anregung in Ausbeuten von ca. 80% ein. Während 21 bis ca. 380°C keine definierten Folgereaktionen eingeht und der monosubstituierte Bicyclus 11 unter diesen Bedingungen zu 3-Furancarbonsäure-methylester (12) und Ethylen zerfällt, bilden die beiden Dihydrofurane 17 und 20 schon unterhalb von 200°C die Epoxy-cycloalkene 6 bzw. 7 quantitativ zurück; die Fragmentierung zu den Furanen 16/19 konkurriert hier erst oberhalb von 300°C. Die als Zwischenstufen der 2,3-Dihydrofuran-Vinyloxiran-Isomerisierungen 17 · 6/20 · 7 postulierten cyclischen Dipole vom Typ IV können schon bei deutlich niedrigeren Temperaturen (150/120°C) mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester oder *N*-Phenylmaleinimid als 1:1-Cycloaddukte (38–40) abgefangen werden. Da entsprechende Hinweise für das Auftreten solcher Zwischenstufen bei den Photoumwandlungen von 5–8 fehlen, wird als mechanistische Alternative der lichtinduzierten Bildung von 11, 17, 20 und 21 eine konzertierte [1,3]-C-Verschiebung diskutiert.

Synthesis, Thermolysis, and Photolysis of Substituted 3,4-Epoxy-cycloalkenes¹⁾

The substituted epoxy-cycloalkenes 5–7 are transformed thermally at 200–250°C into the benzene derivatives 10, 15, and 18 after initial C/O-bond cleavage of the oxirane ring. At temperatures higher than 300°C (short time pyrolysis) 6 and 7 give, in addition to the aromatic compounds 15/18, the furans 16 and 19, respectively. On photochemical excitation 5–7 react with C/C-ring opening to the annelated 2,3-dihydrofurans 11, 17, and 20, respectively. The epoxy-cycloheptene 8 undergoes analogous ring expansion leading to 21 on electronic as well as thermal activation (ca. 80% yield). Whereas 21 does not form any defined product up to 380°C, and the monosubstituted bicyclus 11 suffers fragmentation affording methyl 3-furancarboxylate (12) and ethylene, both dihydrofurans 17 and 20 are quantitatively converted back into the epoxy-cycloalkenes 6 and 7, respectively, at temperatures below 200°C; the cycloreversion reaction affording 16/19 competes only above 300°C. The cyclic dipoles of type IV, assumed to occur as intermediates during the 2,3-dihydrofuran-vinyloxirane isomerisations 17 · 6/20 · 7, can be trapped with dimethyl acetylenedicarboxylate or *N*-phenylmaleimide at significantly lower temperature (150/120°C) to give the 1:1-cycloadducts 38–40. However, because no such products could be obtained in case of the photoreactions of 5–8, a concerted [1,3]-C-migration has to be considered as a mechanistic alternative of the light-induced formation of 11, 17, 20, and 21.

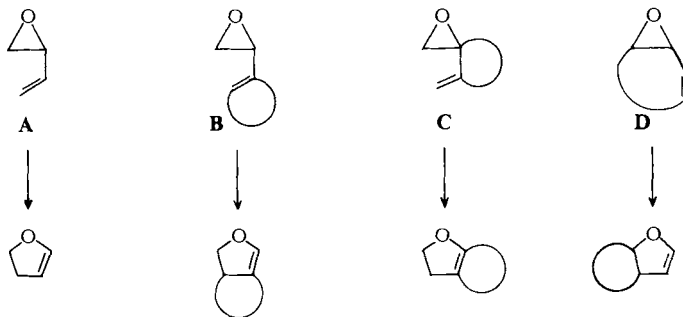
Die unimolekulare Reaktivität unsubstituierter 3,4-Epoxy-cycloalkene (**2**) ist ausführlich untersucht worden. Dominierende Primärreaktion sowohl bei thermischer^{2,3)} als auch bei photochemischer Anregung⁴⁾ ist für die Monoepoxide des Cyclopentadiens, Cyclohexadiens und Cycloheptadiens die Spaltung der C-3/O-Bindung zu einem Diradikal, welches sich entweder durch H-Wanderung stabilisiert unter Bildung der entsprechenden Cycloalk-2(3)-enone^{3,4)} oder – bei $n = 0$ – thermisch zum acyclischen Aldehyd fragmentiert²⁾ (vgl. Schema 1). Nur bei der Thermolyse des Epoxy-cycloheptens (**2**, $n = 2$) tritt zusätzlich mit ca. 20% Ausbeute der cyclische Divinylether **3** ($n = 2$) auf, der durch Homodienyl-H-Verschiebung unter Öffnung der C/C-Bindung des Oxiranrings entstanden ist¹⁾. Dieser Reaktionsweg wird im Falle des nächst höheren Homologen (**2**, $n = 3$) praktisch ausschließlich beschritten; unter Bedingungen, die eine katalysierte C/O-Spaltung ermöglichen, tritt hier neben den Cycloalkenonen (den einzigen Produkten bei Lichtanregung⁴⁾) und dem Monocycclus **3** in sehr geringer Ausbeute der bicyclische Ether **1** auf³⁾.

Schema 1



Nicht beobachtet wurde in den zitierten Beispielen die Bildung von anellierten 2,3-Dihydrofuranen (**4**), die formal aus **2** durch [1,3]-C-Verschiebung – also unter C/C-Spaltung des Oxiranrings – entstehen können. Im Zusammenhang mit präparativ orientierten Arbeiten zur Ringerweiterung von Heterocyclen interessierte uns aber gerade dieser Reaktionsmodus, weil die Umwandlung derartiger *cis*-fixierter Vinyloxirane (Typ **D**) die bisher bekannten Reaktionen von flexiblen Verbindungen (**A**⁵⁾) und den in 1,2- bzw. 2,3-Position überbrückten Derivaten (**B**⁶⁾ bzw. **C**⁷⁾) ergänzen würde.

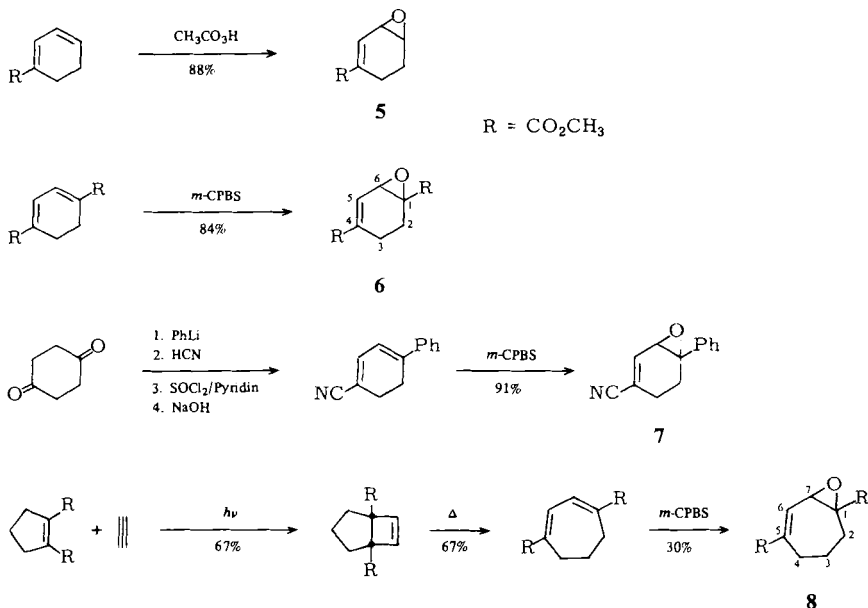
Wir berichten in dieser Mitteilung über thermische und photochemische Untersuchungen mit den Epoxy-cycloalkenen **5**, **6**, **7** und **8**, deren spezielle Substitution die Konkurrenz von unimolekularer C/O- und C/C-Spaltung des Oxiranrings zugunsten der letzteren beeinflussen sollte⁸⁾.



Synthese

Die Darstellung der gewünschten Ausgangsverbindungen erfolgte in allen Fällen durch selektive Persäureoxidation der entsprechenden cyclischen Diene, die ihrerseits entweder nach Literaturvorschrift^{10,11)} oder auf den in Schema 2 skizzierten Wegen zugänglich sind. Während die Epoxidierung der drei Cyclohexadiene zu **5–7** ohne Schwierigkeiten und in sehr guten Ausbeuten gelingt (überraschenderweise tritt die Aromatisierung nur in geringem Maße auf), verläuft die Umsetzung des Cycloheptadiens auch unter modifizierten Bedingungen (z. B. im Zweiphasensystem¹²⁾) sehr viel weniger einheitlich; der Anteil an reinem **8** beträgt nur ca. 30%.

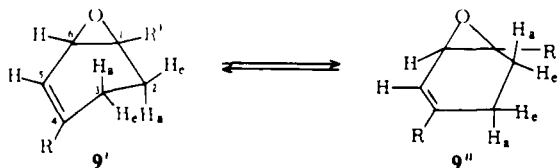
Schema 2



Die Konstitution der Epoxy-cycloalkene **5–8** ergibt sich aus den übersichtlichen Synthesewegen und wird durch die üblichen analytischen Daten (vgl. exp. Teil) zweifelsfrei abgesichert. Von den ¹H-NMR-Werten (Tab. 2) ist erwähnenswert, daß die olefinischen Ringprotonen jeweils

nur mit einem der allylständigen Wasserstoffe (an C-3 bzw. C-4) gekoppelt sind. Dieser Befund weist auf das überwiegende Vorliegen einer Konformation hin, bei welcher eines der Protonen quasi-axial (H_a) und das andere quasi-äquatorial (H_e) angeordnet ist; nur für H_a bestehen günstige geometrische Voraussetzungen zur Kopplung mit 5-H (in **5-7**) bzw. 6-H (in **8**).

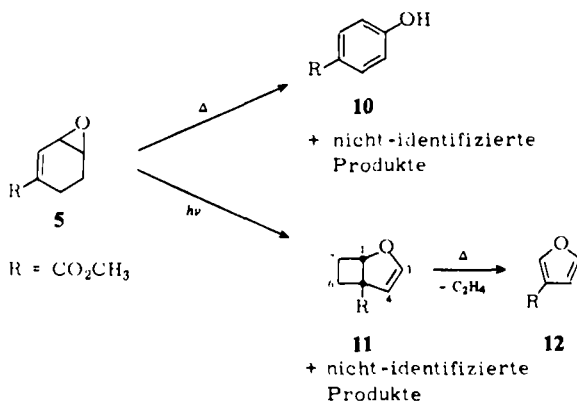
Für das unsubstituierte Cyclohexadien-epoxid **9** wurde an Hand von IR- und Raman-Untersuchungen eine Potentialfunktion mit zwei unterschiedlichen Minima abgeleitet, die durch eine Barriere von 2.28 bzw. 3.28 kcal/mol voneinander getrennt sind¹³⁾. Welche der beiden in Frage kommenden Konformationen – **9'** oder **9''** (durch Interkonversion werden axiale (äquatoriale) Wasserstoffe in äquatoriale (axiale) Position gebracht) – die stabilere ist, kann nicht entschieden werden.



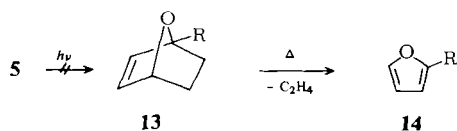
Thermolyse- und Photolyseexperimente

A. Monocarbonester **5**

Alle Untersuchungen zur thermischen Reaktivität der Epoxy-cycloalkene wurden sowohl in Lösung (zumeist in C_6D_5Br) als auch unter Kurzzeitpyrolyse-Bedingungen (vgl. exp. Teil) durchgeführt. Der Monoester **5** erwies sich dabei bis ca. $200^\circ C$ als stabil und wandelte sich bei höherer Temperatur in ein komplexes Produktgemisch um, aus dem bislang nur *p*-Hydroxybenzoesäure-methylester (**10**) in Ausbeuten zwischen 5 und 15% nachgewiesen werden konnte. Ebenfalls wenig einheitlich verläuft die direkte Photolyse von **5** ($\lambda_{max}^{EtOH}(\epsilon) = 230 \text{ nm} (8400)$), bei welcher jedoch nach vollständigem Umsatz neben ca. 80% nicht-identifiziertem, z. T. höhermolekularem Material eine neue Verbindung isoliert wurde. Daß es sich bei dieser, durch Chromatographie und anschließende Destillation gereinigten Substanz um ein Isomeres von **5** handelt, ging aus dem Massenspektrum ($M^+ = 154$) sowie den zutreffenden Werten der Elementaranalyse hervor.

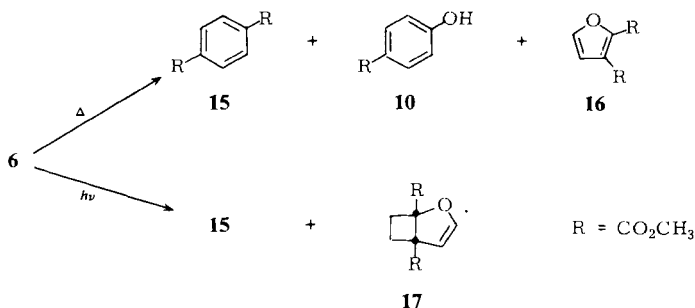


Die Zuordnung der bicyclischen Struktur **11** basiert u. a. auf den folgenden Kriterien: (1) Im Elektronenspektrum wird eine wenig intensive Schulter bei 227 nm (ϵ 1130) registriert. (2) Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist hinsichtlich Anzahl, Lage und Multiplizität der Signale in vollem Einklang mit der vorgeschlagenen Konstitution (Tab. 2). Im olefinischen Bereich sind die beiden AB-Zweige für 3-H/4-H mit τ -Werten bei 3.55 und 4.82 deutlich separiert (Enolether-Gruppierung¹⁴⁾) und mit einer für 2,3-Dihydrofurane typisch kleinen Kopplungskonstanten¹⁵⁾ gekoppelt ($J = 2.8$ Hz). Diese Werte schließen das Oxanorbornen **13** als Alternativstruktur des Photoisomeren von **5** ebenso eindeutig aus wie die thermische Fragmentierung des Reaktionsproduktes, bei der 3- (**12**) und nicht 2-Furancarbonsäure-methylester (**14**) entsteht (370°C/10 s; Ausbeute 85%)¹⁶⁾.



B. Dicarbonester 6⁸⁾

Beim Erhitzen in Lösung liefert der 7-Oxabicyclo[4.1.0]hepten-dicarbonester **6** oberhalb von ca. 200°C Terephthalsäure-dimethylester (**15**) als einziges identifiziertes Produkt (86% nach 6 h/250°C; der Rest ist polymeres Material). Führt man die Reaktion jedoch oberhalb von 300°C unter den Bedingungen der Kurzzeitpyrolyse aus, so isoliert man zusätzlich zu **15** den Furandicarbonester **16**¹⁷⁾ sowie geringe Anteile *p*-Hydroxybenzoesäure-methylester (**10**) (> 350°C). In Tab. 1 (S. 1032) ist die Produktverteilung bei Temperaturen von 300 bis 390°C zusammengestellt.



Die direkte Photoanregung von **6** ($\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}(\epsilon) = 234$ nm (9550)) wird vorteilhaft mit dem monochromatischen Licht eines Hg-Niederdruckbrenners ($\lambda = 253.7$ nm) in ca. 10^{-3} M Acetonitrillösung durchgeführt. Nach quantitativem Umsatz (600 mg **6**/140 min) und chromatographischer Aufarbeitung isoliert man neben wenig Terephthalester **15** (ca. 4%) als einziges definiertes Produkt den bicyclischen Ether **17** in einer Reinausbeute von ca. 60%. Die Isomerisierung **6** → **17** findet in vergleichbarem Maße auch bei acetonsensibilisierter Anregung statt (Hg-Hochdruckbrenner, Pyrexfilter, 300 mg **6**/8 h). Der 30–40% betragende Anteil an höhermolekularem Material bei diesen

Reaktionen ist wahrscheinlich auf die, in Kontrollexperimenten nachgewiesene, Photoaktivität von **17** zurückzuführen¹⁸⁾.

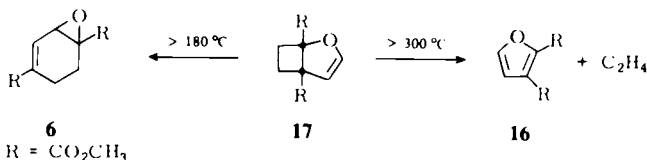
Tab. 1. Prozentuale Produktzusammensetzung bei der Kurzzeitpyrolyse von **6**^{a, b)} (Durchschnittswerte)^{c)}

Temp. [°C]	6	15	10	16
300	93	7	–	Spuren
325	80	12	–	8
350	54	25	Spuren	21
375	30	33	5	32
390	Spuren	40	10	50

a) Jeweils 100 mg in 2 ml Benzol. – b) Oberhalb von 350 °C treten neben **6**, **10**, **15** und **16** geringe, nicht genau reproduzierbare Anteile an Biphenyl auf. – c) ¹H-NMR-spektrometrisch bestimmte Relativwerte; Gesamtausbeute ca. 80%.

Die Benzol-Derivate **10** und **15** wurden durch Vergleich mit authentischen Proben identifiziert^{20, 21)}. Schmp. und ¹H-NMR-Werte der durch Verseifung des Furandiesters **16** erhaltenen Dicarbonsäure stimmen mit den Literaturangaben überein²²⁾. Die Konstitution des Bicyclus **17** ergibt sich zweifelsfrei aus den im exp. Teil aufgeführten analytischen Daten. Hingewiesen sei wiederum nur auf das Elektronenspektrum, das als längstwellige Absorptionsbande eine Schulter bei 230 nm (λ_{max} 1160) aufweist, und die Protonenresonanzdaten, von denen die AB-Signale der olefinischen Wasserstoffe bei $\tau = 3.47$ bzw. 4.86 ($J_{AB} = 2.8$ Hz) die 2,3-Dihydrofuran-Struktureinheit belegen^{14, 15)} (vgl. Tab. 2).

Bei der Überprüfung der thermischen Stabilität von **17** stellte sich heraus, daß der Bicyclus oberhalb von ca. 180 °C quantitativ zu dem Epoxy-cycloalken **6** zurückreagiert ($t_{1/2}$ bei 210 °C (in C₆D₅Br) ca. 50 min). Diese Reaktion verläuft bis ca. 300 °C insofern einheitlich, als bei kurzen Thermolysezeiten ausschließlich **6** gebildet wird und beim längeren Erhitzen die entsprechenden Folgeprodukte (**10**, **15**) auftreten. Bei höherer Temperatur tritt indes Fragmentierung zu **16** und dem nicht direkt nachgewiesenen Ethylen in Konkurrenz. Diese Befunde lassen verstehen, daß bei der im Temperaturbereich über 300 °C durchgeführten Thermolyse von **6** neben den Aromaten zwar das Furan-Derivat **16**, nicht aber das Dihydrofuran **17** als dessen Vorstufe isoliert wurde.



C. Phenylnitril **7**

Das disubstituierte Epoxy-cyclohexen **7** verhält sich sehr ähnlich wie **6**: Während die Thermolyse in Brombenzol vorwiegend zu dem Aromatisierungsprodukt **18** führt (aus 200 mg **7** werden nach 9 h Erhitzen auf 200 °C 110 mg (61%) **18** isoliert), liefert die Kurzzeitpyrolyse bei 390 °C neben geringen Anteilen höhermolekularen Materials zu

Tab. 2. ¹H-NMR-Daten der Epoxy-cycloalkene 5–8, der Bicyclen 11, 17, 20, 21 und der Cycloaddukte 38–40

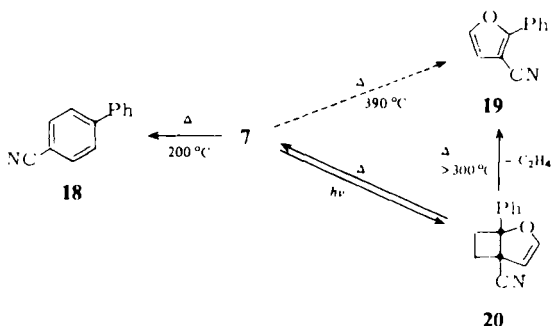
Verb.	1-H	2-H	3-H	τ-Werte			CO ₂ CH ₃	Ph-H	Kopplungskonstanten (Hz)
				4-H	5-H	6-H	7-H	8-H	
5a)	6.40	7.4	8.4	2.92	2.92	6.61	6.25		$J_{1,6} = 4.2, J_{3,5} = 3.0^D, J_{5,6} = 4.0$
6b)		7.2	8.0	2.98	2.98	6.31	6.19		$J_{3,5} = 2.6^D, J_{5,6} = 4.1$
7b)		7.2	7.7	3.11	3.11	6.66	6.20	2.5–2.6	$J_{3,5} = 3.0^D, J_{5,6} = 4.2$
8b)		7.1	8.8	3.02	3.02	6.28	6.25		$J_{4,6} = 2.5^D, J_{6,7} = 4.0$
11b)	4.86		3.55	4.82	4.82	7.5	6.31		$J_{3,4} = 2.8, J_{1,7a} = 4.6, J_{1,7b} = 4.9$
17c)			3.47	4.86	4.86	7.1	6.21		$J_{3,4} = 2.8$
20b)			3.31	4.72	4.72	7.1	6.23	2.3–2.7	$J_{3,4} = 2.8$
21b)			3.45	5.13	5.13	7.6	6.32		$J_{3,4} = 2.8$
38c)		6.9–7.1 (1H)	7.3–7.9 (3H)	2.69	2.69	4.34	6.02 (3H)		$J_{3,5} = 2.4^D, J_{5,6} = 6.2$
39d)		6.9–7.3 (1H)	7.6–8.0 (3H)	3.02	3.02	4.86	6.13 (6H)		$J_{3,5} = 1.6^D, J_{5,6} = 6.5, J_{6,7} = 1.8, J_{7,8} = 8.5$
40e)		7.15	7.31	3.12	3.12	4.57	6.40	2.5–3.2	$J_{2a,2b} = 13.5, J_{3a,3b} = 16, J_{3a,5} = 1,$ $J_{3b,5} = 2, J_{3a,6} = J_{3b,6} = 1, J_{5,6} = 5.5,$ $J_{6,7} = 1.0, J_{7,8} = 8.0$

a) CCl₄, 100 MHz. – b) CDCl₃, 250 MHz. – c) CDCl₃, 100 MHz. – d) CDCl₃/C₆D₆ (1:1), 100 MHz. – e) CDCl₃, 360 MHz. – ^D Kopplung mit nur jeweils einem Allylproton.

etwa gleichen Teilen 4-Biphenylcarbonitril (**18**) und das Furan **19** in einer Gesamtausbeute von über 90%.

Bei photochemischer Anregung von **7** ($\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}(\epsilon) = 238 \text{ nm}$ (10100)) findet auch hier eine Ringerweiterung statt unter Bildung des bicyclischen Ethers **20**. Diese Reaktion vom Typ Vinyloxiran-2,3-Dihydrofuran⁵⁾ verläuft unter direkten ($\lambda = 253.7 \text{ nm}$, CH_3CN) und unter triplettensensibilisierten Bedingungen ($\lambda > 280 \text{ nm}$, Aceton) gleichermaßen effizient (isolierte Ausbeute bis 75%).

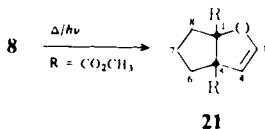
Die Vermutung, daß das Dihydrofuran **20** auch thermisch gebildet wird, dieses aber unter den drastischen Reaktionsbedingungen rasch zu dem Furan **19** und Ethylen zerfällt, bestätigt die 390°C-Pyrolyse von **20**, bei der neben **18** (35%) das Fragment **19** (54%) als einzige weitere Verbindung nachgewiesen wird. Bei tieferer Temperatur hingegen findet entsprechend wie bei **17** quantitative Rückisomerisierung zu dem Ausgangsepoxyd **7** statt ($t_{1/2}$ bei 210°C in $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$ ca. 4 min); die Fragmentierungsreaktion tritt wiederum erst oberhalb von ca. 300°C in Konkurrenz.



Alle neuen Verbindungen dieser Reihe sind kristallisierte Substanzen, deren Zusammensetzung und Konstitution durch die im exp. Teil aufgeführten analytischen Daten eindeutig gesichert sind (¹H-NMR-Werte in Tab. 2).

D. Epoxy-cyclohepten **8**

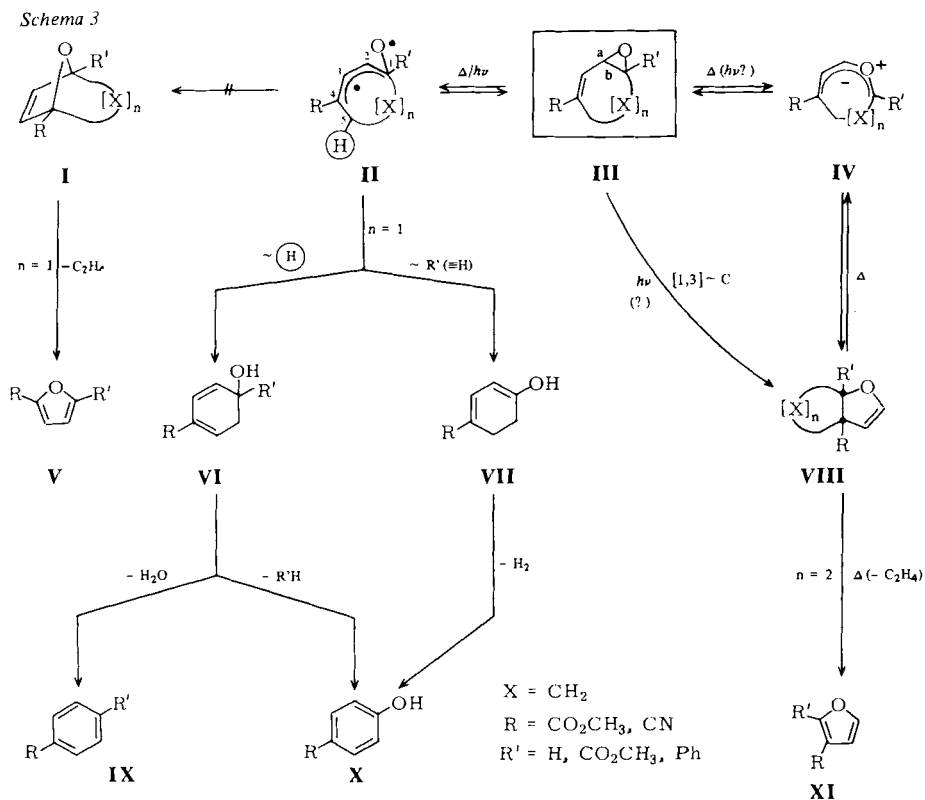
Das Reaktionsergebnis von **8** als nächst höherem Homologen von **6** weicht insofern von dem der Epoxy-cyclohexene **5–7** ab, als das Produkt einer Ringerweiterung (**21**) hier thermisch stabil ist und deshalb nicht nur photochemisch, sondern auch durch Erhitzen dargestellt werden kann. Bei 320°C und ca. 10 s Kontaktzeit beträgt die Ausbeute an isoliertem Bicyclus **21** 83% und liegt damit noch höher als bei der Lichtreaktion (73%), die mit einem Hg-Niederdruckbrenner ($\lambda = 253.7 \text{ nm}$) in Acetonitril als Lösungsmittel durchgeführt wurde.



E. Diskussion

Die von uns beobachteten Reaktionen der vier Epoxy-cycloalkene **5** – **8** (Typ **III**, vgl. Schema 3) lassen sich einteilen in solche, bei denen die C/O-Bindung, und solche, bei denen die C/C-Bindung des Oxiranrings gespalten wird. Für eine C/O-Spaltung in **5**, **6** und **8** kann vorhergesagt werden, daß unabhängig von der Art der Energieübertragung die Bindung a bevorzugt geöffnet wird²³, da das entstehende Radikalzentrum im Ring infolge Allylresonanz²⁵ auch dann erheblich stabiler sein sollte, wenn R' eine Estergruppe ist²⁶. Obwohl die Situation für **7** (**III**, R = CN, R' = Ph) weniger eindeutig ist (Allyl- vs. Benzylresonanz)²⁷, erscheint eine entsprechende Reaktivität wegen der zusätzlichen Nitrilgruppe im Allylteil von **II** ebenfalls wahrscheinlich.

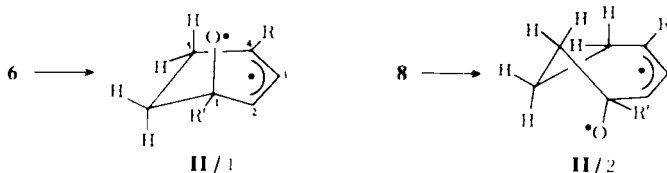
Einige Möglichkeiten für die Bildung der Aromaten **15/18** und **10** (vgl. **IX** und **X**) bei der Reaktion von **5**, **6** und **7** (**III**, n = 1) sind in Schema 3 skizziert: Je nach Art des Restes R' entstehen durch Wanderung eines C-5- bzw. des C-1-Wasserstoffs die Cyclohexadien-Derivate **VI** und **VII**, die unter β -Eliminierung bzw. Oxidation in **IX** und/oder **X** übergehen.



Für die Entstehung von überbrückten Ethern des Typs **I** oder auch von Furanen **V** als deren Fragmentierungsprodukte wurden keine Hinweise erhalten. Umlagerungen in

diesem Sinne (Vinyloxiran \rightarrow 2,5-Dihydrofuran) wurden an anderen Beispielen nicht nur bei thermischer³⁾ oder photochemischer Aktivierung²⁸⁾ beobachtet, sondern auch unter Säure-²⁹⁾ oder Metallcarbonyl-Katalyse³⁰⁾.

Bemerkenswert ist, daß im Falle von **8** (**III**; $n = 2$, $R = R' = \text{CO}_2\text{CH}_3$) kein Produkt einer C/O-Spaltung nachzuweisen war. Als mögliche Ursache hierfür nehmen wir an, daß die Öffnung der C/O-Bindung des Oxiranrings zu **II** zwar ähnlich leicht erfolgt wie in dem gleichartig substituierten Epoxid **6**, eine Stabilisierung unter H-Wanderung aber energetisch ungleich ungünstiger ist und deshalb lediglich Recyclisierung zu **III** stattfindet. Während nämlich für das Diradikal **II** ($n = 1$) gerade diejenige Konformation besonders energiearm ist, bei welcher ein H-Transfer infolge *cis*-axialer Stellung von Sauerstoff und einem Wasserstoff an C-5 leicht erfolgen kann (vgl. Formel **II/1**, Stereo-Typ: Cyclopenten), sind die geometrischen Voraussetzungen im Falle des homologen Diradikals (**II**, $n = 2$) dafür nicht gegeben, da die Entfernung der beiden Zentren in den wahrscheinlichen Vorzugskonformationen (Typ: Cyclohexen) zu groß ist (vgl. Formel **II/2**).

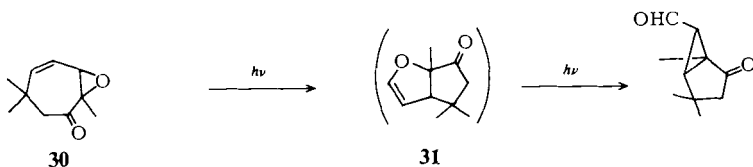
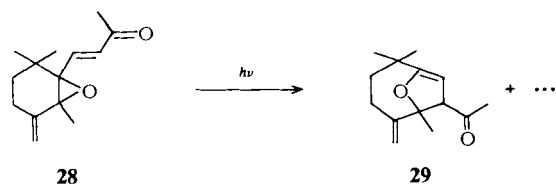
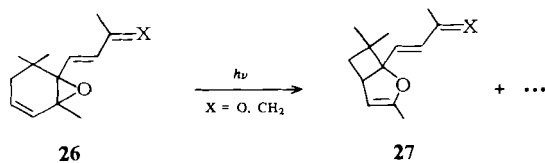
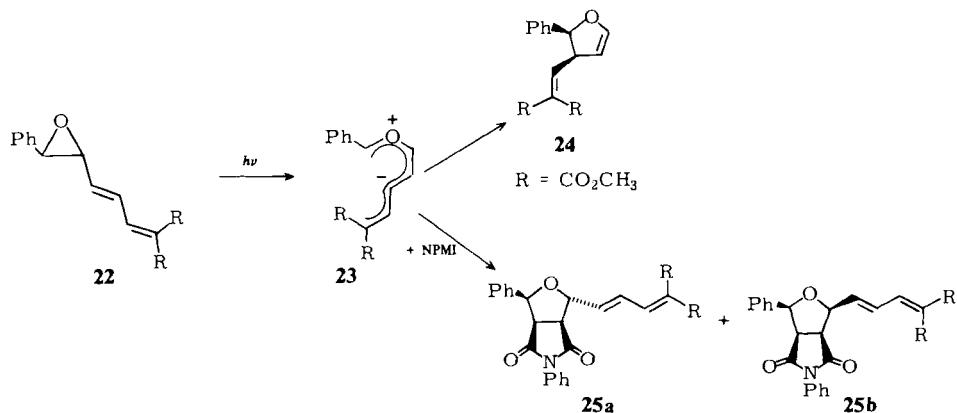


Die Bildung der anellierten Dihydrofurane vom Typ **VIII** findet offensichtlich unter Beteiligung der C/C-Oxiranbindung von **III** statt, wobei die Ringumwandlung sowohl einstufig im Sinne einer [1,3]-sigmatropen C-Verschiebung als auch über eine monocyclische Zwischenstufe (**IV**) ablaufen könnte. Für die thermisch induzierten Reaktionen sind beide Möglichkeiten wenig begünstigt, da aus sterischen Gründen jeweils symmetrieverbotene Prozesse (suprafaciale [1,3]-C-Wanderung bzw. disrotatorische Öffnung des Oxiranrings) beteiligt sein müssen³¹⁾. Damit in Übereinstimmung ist der Befund, daß die Epoxy-cycloalkene **5** – **7** beim Erhitzen auf 200 – 300 °C bevorzugt zu den C/O-Spaltungsprodukten reagieren und die Bildung der Isomeren **VIII** erst bei einer Temperatur konkurrieren kann (> 300 °C), bei welcher die Reaktion infolge hoher Schwingungsanregung unselektiver wird. Daß im Falle des Cycloheptadienepoxids **8** die thermische Umwandlung zu dem bicyclischen Ether **2I** (Struktur **VIII**) schon bei 320 °C sehr effizient und als einzige Reaktion erfolgt, ist u. a. damit zu erklären, daß – wie oben erwähnt – dem aus einer C/O-Spaltung resultierenden Diradikal **II** ($n = 2$) als energiearme Stabilisierungsmöglichkeit nur die Rückbildung des Epoxids **III** zur Verfügung steht und daß somit die Chance für die Bildung von **VIII** in diesem Fall naturgemäß zunimmt.

Im Gegensatz zur thermischen Reaktivität der überbrückten Vinyloxirane führt die Photolyse von **6** – **8** sehr einheitlich, die von **5** zumindest mit 20% Ausbeute zu den entsprechenden Dihydrofuranen (**17**, **20**, **21** bzw. **11**). Diese Ergebnisse lassen sich aus mechanistischer Sicht sehr gut verstehen, da nun beide der diskutierten Alternativen „erlaubte“ Reaktionen darstellen: Nach elektronischer Anregung von **III** (Schema 3)

könnte entweder eine suprafaciale C-Verschiebung³²⁾ direkt zu **VIII** führen, oder zunächst nach disrotatorischer 4e-Ringöffnung der cyclische Oxa-pentadienyl-Dipol **IV** entstehen, welcher anschließend in einer 6e-Grundzustandsreaktion ebenfalls disrotatorisch zu dem Endprodukt reagiert³³⁾.

Trotz intensiver Bemühungen ist es nicht gelungen, bei der Belichtung von **5–8** Anfangprodukte der möglichen Zwischenstufen (Typ **IV**) zu erhalten (eingesetzt als Dipolarophile wurden: ADM, Fumarsäure-dimethylester, Maleinsäureanhydrid, *N*-Phenylmaleinimid, Norbornen und Cyclohexen). Obwohl dieser Negativbefund als Hinweis



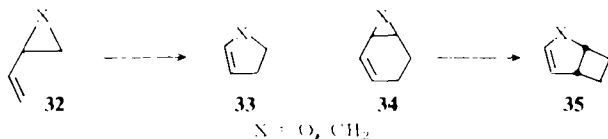
auf einen einstufigen Verlauf der Photoumwandlungen zu **11**, **17**, **20** und **21** zu werten ist, kann der Ylid-Mechanismus damit natürlich nicht eindeutig ausgeschlossen werden*¹.

Bisher bekannte, durch Licht induzierte Vinyloxiran-Dihydrofuran-Isomerisierungen weisen eher auf einen Zweistufenprozeß: (1) Die Ringerweiterung des linearen Butadienyloxirans **22** zu **24** läßt sich z. B. durch Zusatz von *N*-Phenylmaleinimid vollständig zugunsten der Abfangreaktion zu **25a, b** unterdrücken³⁴. (2) Ausführliche Untersuchungen der Jeger-Gruppe an diversen Vinyl- und Butadienyloxiran-Derivaten aus der Jonon-Reihe haben gezeigt, daß die an einzelnen Beispielen aufgefundenen Umwandlungen zu 2,3-Dihydrofuranen (z. B. **26** → **27**³⁵, **28** → **29**³⁶, **30** → **31**^{18b}) äußerst stark beeinflusst werden durch die Substitution, die Art der elektronischen Anregung sowie auch durch das Lösungsmittel, und am besten mit dem Auftreten von polaren (oder diradikalischen) Zwischenstufen gedeutet werden können³⁷.

Reaktionen der anellierten Dihydrofurane **11**, **17**, **20** und **21**

Während das Oxa-bicyclo[3.3.0]octen **21** thermisch bis ca. 380°C keine definierte Umwandlung eingeht, reagieren die beiden disubstituierten Bicyclo[3.2.0]heptene **17** und **20** schon unterhalb von 200°C glatt zu den Ausgangsverbindungen **6/7** zurück und gehen bei Temperaturen oberhalb von 300°C zusätzliche Fragmentierung zu den entsprechenden Furanen **16/19** ein; im Falle des Monoesters **11** ist die Abspaltung von Ethylen die einzige nachgewiesene Reaktion.

Die unter Ringverengung ablaufenden Umlagerungen **17** → **6** bzw. **20** → **7** verdienen insofern besonderes Interesse, als es sich hierbei um Oxa-Analoga der Cyclopenten-Vinylcyclopropan-Isomerisierung handelt, für welche ihrerseits nur wenige Beispiele bekannt sind³⁹. Der Grund für diese ungewöhnliche Reaktionsrichtung ist darin zu sehen, daß die im Normalfall mit ca. 25 kcal/mol exotherme Umwandlung (**32** → **33**³⁹) durch die spezielle Anellierung (Cyclobutanring im Produkt!) endotherm wird: Der für das Grundsystem **34** → **35** abgeschätzte Wert von ca. 3 kcal/mol dürfte wegen der Sub-

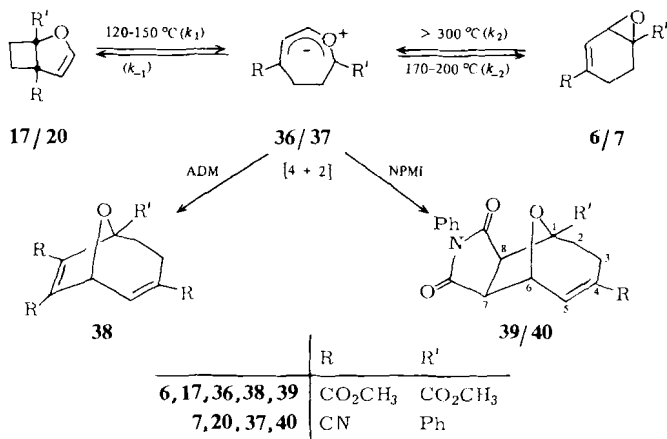


Anmerkung bei der Korrektur (26. 1. 1981): In der Tat konnte durch Blitzphotolyseexperimente, für deren Durchführung wir Herrn Doz. Dr. J. Wirz, Universität Basel, zu großem Dank verpflichtet sind, der Zweistufenmechanismus gestützt werden: Bei Versuchen mit dem Diester **6** wurde bei direkter und bei benzophenonsensibilisierter Anregung eine Zwischenstufe identifiziert, deren Absorptionsmaximum bei 465 nm gut vereinbar ist mit der Struktur des Oxa-pentadienyl-Dipols **36** (das aus *trans*-Stilbenoxid erzeugte Carbonyl-Ylid absorbiert bei 490 nm: A. M. Trozzolo, T. M. Leslie, A. S. Sarpotdar, R. D. Small und G. J. Ferraudi, Pure Appl. Chem. **51**, 261 (1979)). Die Lebensdauer der Spezies beträgt bei Raumtemperatur ca. 1 µs und ist überraschenderweise nur wenig abhängig vom Lösungsmittel (Ethanol ca. 1,5, Ether ca. 1, Cyclohexan ca. 1,5, Acetonitril ca. 0,8, Tetrachlormethan ca. 2, Eisessig ca. 2,5, Cyclopentan ca. 1,5 µs). Auch bei Zusatz von Sauerstoff, Piperiden oder Maleinsäureanhydrid macht sich keine Verkürzung der Lebensdauer bemerkbar. Diese Ergebnisse belegen die hohe monomolekulare Reaktivität der Dipol-Zwischenstufe und sind konsistent mit unserem Befund, daß bei der Photolyse von **6** keine intermolekularen Abfangprodukte gebildet werden.

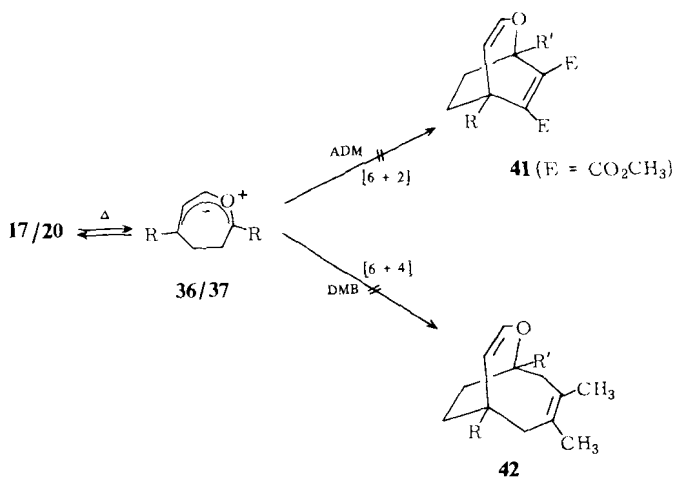
stituenteneffekte – vor allem der sterischen Wechselwirkungen in **17** und **20** – für die Reaktionen **6** → **17** bzw. **7** → **20** noch deutlich größer sein.

Mögliches Intermediär dieser Reaktionen ist wiederum der cyclische Dipol **IV** (vgl. Schema 3), der ausgehend von den Epoxy-cycloalkenen (**III**) bislang nicht direkt nachweisbar war (s. o.). Im Gegensatz dazu gelang es beim Erhitzen der Bicyclen mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester bzw. *N*-Phenylmaleinimid, die jeweils einheitlichen 1:1-Cycloaddukte **38** und **39** bzw. **40** in Ausbeuten von ca. 80% zu isolieren (¹H-NMR-Daten in Tab. 2).

Schema 4



Die Bildung der Additionsprodukte **38** – **40** wird wahrscheinlich mit der disrotatorischen Öffnung der Brückenbindung in **17/20** zu Yliden der Struktur **36/37** eingeleitet (6e-Prozeß), an welche der Angriff der En-Komponenten im Sinne einer 1,3-dipolaren Cycloaddition an die α -Positionen zum Ringsauerstoff erfolgt (das ausschließliche

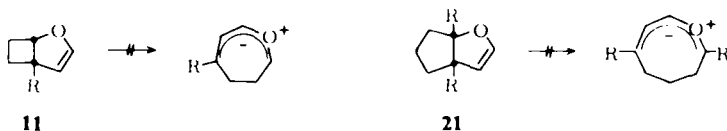


Auftreten der *exo*-Addukte **39/40** (dokumentiert durch $J_{6,7} = 1.5 \text{ Hz}^{40)}$ zeigt einmal mehr die Bedeutung stereodirigierender Faktoren bei 1,3-dipolaren Additionen⁴¹⁾. Wir haben keine Hinweise erhalten für das Auftreten von Verbindungen des Typs **41**, welche durch 1,5-Cycloaddition an die terminalen C-Atome des 6e-Dipolsystems gebildet werden könnten⁴²⁾. Auch Versuche mit Dienen wie z. B. 2,3-Dimethylbutadien (DMB) oder Diphenylisobenzofuran als Additionspartner verliefen negativ, obwohl diese Reaktionen (z. B. **36/37** → **42**) als [6 + 4]-Cycloaddition formal symmetrieeerlaubt sind.

Für die 2,3-Dihydrofuran-Vinyloxiran-Isomerisierungen **17** → **6** bzw. **20** → **7** werden in beiden Fällen um mindestens 50°C höhere Temperaturen benötigt als für die Abfangreaktionen. Dieser Befund zeigt, daß bei ca. 150 bzw. 120°C zwischen den Bicyclen **17/20** und den monocyclischen Dipolen **36/37** ein Gleichgewicht besteht, das unter diesen Bedingungen nicht durch irreversible Reaktion zu **6/7** gestört wird (Schema 4). Bezüglich der relativen Reaktivitäten von **17** und **20** ist festzustellen, daß sowohl die Ringöffnung zu **36/37** – nachgewiesen durch die Abfangexperimente – als auch die Rückisomerisierung zu **6/7** im Falle des Phenylnitrils **20** um den Faktor ca. 10 schneller abläuft; d. h. die jeweils gleiche Differenz der Reaktionsgeschwindigkeiten dürfte im wesentlichen auf den ersten Schritt zurückzuführen sein, der für **20** wegen einer stärkeren Anhebung des Grundzustandes (erhöhte sterische Repulsion der Brückensubstituenten) und/oder einer Erniedrigung des Übergangszustandes infolge effektiverer Stabilisierung durch die beiden Reste erleichtert werden sollte.

Auf Grund der Tatsache, daß bei der thermischen Isomerisierung **17/20** → **6/7** Zwischenprodukte der Struktur **36/37** auftreten, ist für den umgekehrten Weg ebenfalls mit der Bildung dieser Dipole zu rechnen (ganz analog sollte somit auch die Umwandlung des Epoxy-cycloheptens **8** zu **21** zweistufig erfolgen). Der beträchtliche Unterschied in den Bildungsgeschwindigkeiten der Zwischenstufen ($k_1 \gg k_2$) läßt sich zwanglos damit deuten, daß von den notwendigerweise disrotatorischen Prozessen nur der erstere (6e-Reaktion) symmetrieeerlaubt ist. Im Einklang damit ist auch die Cyclisierung von **36/37** zu **17/20** sehr viel schneller als die zu **6/7**. Für die relativen Geschwindigkeiten der einzelnen Reaktionsschritte läßt sich qualitativ die folgende Sequenz ableiten: $k_{-1} > k_1 > k_{-2} > k_2$ (vgl. Schema 4).

Trotz der günstigen Voraussetzungen für die thermische Spaltung der Brückenbindung in anellierte 2,3-Dihydrofuranen vom Typ **VIII** (Schema 3) konnte dieser Reaktionsmodus im Falle von **11** und **21** weder durch Abfangreaktionen noch durch die Rückisomerisierung zu den Ausgangsepoxyden **5** bzw. **8** nachgewiesen werden.



Offensichtlich ist für einen derartigen Prozeß sowohl der erhöhte Spannungsinhalt (Cyclobutano- vs. Cyclopentano-Überbrückung in **17/20** bzw. **21**) von essentieller Bedeutung als auch der zweite Brückensubstituent (**17/20** vs. **11**), der die Aktivierungsbarriere einerseits durch Anhebung des Grundzustandes (sterischer Faktor) und andererseits durch Absenkung des Übergangszustandes (elektronischer Faktor) erniedrigt.

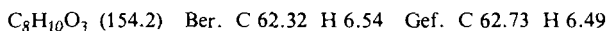
Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für großzügige Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Schmp. (unkorr.): Apparat Tottoli (Fa. Büchi) und Monoscop IV (Fa. Bock). – IR-Spektren: Perkin Elmer PE 125, Perkin Elmer 457 Infracord. – UV-Spektren: Zeiss DMR 21. – Massenspektren: Atlas CH-4. – $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian A60D, Varian EM 390, Bruker HX 180, Bruker WM 250, Bruker HX 360. – $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren: Varian XL 100. – Säulenchromatographie: SiO_2 0.05–0.20 mm (Woelm). – Präp. Schichtchromatographie: SiO_2 P/UV₂₅₄ (Macherey & Nagel), $20 \times 20 \times 0.2$ cm. – Kurzzeithermolysen: Das Pyrolyserohr besteht aus einem mit Raschigringen gefüllten, über eine Drahtwicklung elektrisch beheizbaren, senkrecht angeordneten Glasrohr (30×2 cm), durch welches die benzolischen Lösungen mit einer Geschwindigkeit von ca. 20 Tropfen/min in einem Stickstoffstrom von ca. 120 Blasen/min getropft werden (Kontaktzeit ca. 10–15 s). Die Temperaturregelung erfolgt über zwei geeichte Regeltrafos mit einer Genauigkeit von $\pm 5^\circ\text{C}$. Das Pyrolysat wird in einer direkt am Ausgang angeordneten Kühlfalle aufgefangen. – Photolysen: Hg-Niederdruckbrenner Hanau NK 6/12 (6W), Hg-Hochdruckbrenner Hanau Q 81 (80W), Hg-Hochdruckbrenner Hanau 679 A-36 (450W).

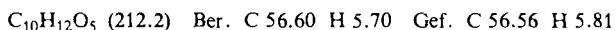
7-Oxabicyclo[4.1.0]hept-4-en-4-carbonsäure-methylester (5): Zu dem Gemisch aus 5.0 g (36.2 mmol) 2,3-Dihydrobenzoesäure-methylester¹⁰⁾ und 20.0 g Na_2CO_3 in 60 ml wasserfreiem Methylenchlorid läßt man bei 0°C eine Lösung aus 10.0 g 40proz. Peressigsäure (ca. 50 mmol) in 20 ml Methylenchlorid zutropfen. Nach 24 h Stehenlassen bei 0°C wird von Unlöslichem abfiltriert und das Filtrat mit NaHCO_3 -Lösung ausgeschüttelt. Nach Eindampfen der über MgSO_4 getrockneten organischen Phase wird der ölige Rückstand destilliert; 4.9 g (88%) 5 als farbloses Öl. Sdp. $95^\circ\text{C}/3$ mbar.

IR (Film): 3000, 2950, 1720, 1640, 1435, 1265, 1225, 1190, 1060, 940, 905, 820, 800, 785, 730 cm^{-1} . – UV (EtOH): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 230\text{ nm}$ (8400). – $^1\text{H-NMR}$: Tab. 2.



7-Oxabicyclo[4.1.0]hept-4-en-1,4-dicarbonsäure-dimethylester (6): Die Lösung von 20.0 g (0.1 mol) 2,3-Dihydroterephthalsäure-dimethylester¹¹⁾ und 22.0 g ca. 85proz. *m*-Chlorperbenzoesäure (*m*-CPBS) (ca. 0.11 mol) in 100 ml Methylenchlorid wird 72 h bei 0°C gerührt. Nach Abtrennen des Unlöslichen wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand an SiO_2 chromatographiert (Säule 60×3.5 cm). Durch Elution mit Benzol/Essigester (9:1) erhält man 2.4 g (12%) Terephthalsäure-dimethylester²¹⁾, anschließend mit Benzol/Essigester (9:3.5) 18.2 g (84%) 6 als farblose Kristalle. Schmp. 76°C (n-Hexan).

IR (KBr): 2950, 1720, 1645, 1440, 1300, 1265, 1165, 1090, 900, 865, 745 cm^{-1} . – UV (EtOH): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 234\text{ nm}$ (9550). – $^1\text{H-NMR}$: Tab. 2. – MS: $m/e = 212$ (M^+).



1-Phenyl-7-oxabicyclo[4.1.0]hept-4-en-4-carbonitril (7)

1) *1,4-Dihydroxy-4-phenylcyclohexancarbonitril*: Zu einem Gemisch aus 4.0 g (21 mmol) 4-Hydroxy-4-phenylcyclohexanon⁴³⁾ und 4.5 g (93 mmol) NaCN in 50 ml Ether tropft man bei 0°C unter Rühren 15 ml 30proz. Schwefelsäure und rührt anschließend noch 60 min. Nach Filtration wird die Etherschicht abgetrennt und die wäßrige Phase viermal mit jeweils 70 ml Ether ausgeschüttelt. Die vereinigten Etherextrakte werden zur Stabilisierung des Cyanhydrins mit 50 mg Chloressigsäure versetzt und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels hinterbleibt ein fester brauner Rückstand, der aus Methanol/Ether (1:1) umkristallisiert wird. 4.1 g (74%) 1,4-Dihydroxy-4-phenylcyclohexancarbonitril. Schmp. 114°C .

IR (KBr): 3390, 2920, 2215, 1600, 1485, 1440, 1255, 1210, 1080, 975, 905, 755, 695 cm^{-1} . - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): δ = 2.3–2.8 (m, Ar-H), 7.4–8.5 (m, 10H, - CH_2 - CH_2 -, OH).

$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO}_2$ (217.2) Ber. C 71.86 H 6.96 N 6.45 Gef. C 72.05 H 6.71 N 6.61

2) *4-Phenyl-1,3-cyclohexadien-1-carbonitril*: Zu einer Lösung von 2.0 g (9.2 mmol) des unter 1) hergestellten Diols in 15 ml wasserfreiem Pyridin tropft man bei 0°C unter Rühren 3.0 g (25 mmol) Thionylchlorid. Nach 1 h gießt man das Reaktionsgemisch auf Eiswasser und extrahiert viermal mit 50 ml Ether. Der Rückstand der organischen Phase wird mit 5 ml Methanol versetzt; nach 12 h Stehenlassen bei 0°C haben sich 240 mg (12%) des Aromaten **18** kristallin abgeschieden (Schmp. 84°C⁴⁴). Das Filtrat, das nach Aussage des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums die entsprechenden Cyclohexa-1,3- und -1,4-diene im Verhältnis ca. 2:1 enthält, wird mit 5.0 g Natriumhydroxid versetzt und 1 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Zusatz von 70 ml Wasser, Etherextraktion und üblicher Aufarbeitung erhält man durch Kristallisation aus n-Hexan/Ether 1.1 g (60%) *4-Phenyl-1,3-cyclohexadien-1-carbonitril*. Schmp. 104°C.

IR (KBr): 3060, 3025, 2950, 2200, 1635, 1555, 1495, 1450, 1075, 860, 770, 755, 695 cm^{-1} . - UV (EtOH): λ_{max} (ϵ) = 311 nm (11800). - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): δ = 2.4–2.8 (m, 5H, Ph-H), 3.21 und 3.15 (jeweils m, 2-H und 3-H), 7.2–7.5 (m, 4H, 5-H/6-H); $J_{2,3} = 6.0$, $J_{2,6}/J_{3,5} = 1.6/1.2$ Hz.

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}$ (181.2) Ber. C 86.16 H 6.12 N 7.73 Gef. C 86.32 H 6.38 N 7.49

3) **7**: Die Lösung von 500 mg (2.8 mmol) des unter 2) hergestellten Diens und 550 mg 85proz. *m*-CPBS (ca. 2.8 mmol) in 20 ml Methylenchlorid wird 24 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Filtration und Aufarbeitung wie bei **5** erhält man einen festen Rückstand, der aus Methanol/Ether (1:1) in farblosen Rhomben kristallisiert: 494 mg (91%) **7**. Schmp. 61°C.

IR (KBr): 3020, 2920, 2220, 1635, 1495, 1450, 1030, 965, 870, 835, 760, 745, 705 cm^{-1} . - UV (EtOH): λ_{max} (ϵ) = 238 nm (10100). - $^1\text{H-NMR}$: Tab. 2.

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NO}$ (197.2) Ber. C 79.16 H 5.62 N 7.10 Gef. C 78.91 H 5.52 N 7.06

8-Oxabicyclo[5.1.0]oct-5-en-1,5-dicarbonsäure-dimethylester (8)

1) *Bicyclo[3.2.0]hept-6-en-1,5-dicarbonsäure-dimethylester*⁴⁵): Die Lösung von 3.6 g (20 mmol) 1-Cyclopenten-1,2-dicarbonsäure-dimethylester⁴⁶), 1.8 g (10 mmol) Benzophenon und 50 ml einkondensiertes Acetylen in 150 ml wasserfreiem Aceton wird mit einer 450-W-Hanovia-Lampe 2 d bei -70°C bestrahlt. Nach Abziehen des Lösungsmittels liefert die säulenchromatographische Aufarbeitung (SiO_2 , 40 × 3 cm, Benzol/Essigester (9:1)) als zweite Fraktion den gewünschten Bicyclus. Nach Destillation 2.8 g (67%); Sdp. 90°C/0.1 mbar.

IR (CCl_4): 2960, 1735, 1660, 1435, 1313, 1270, 1240, 1200, 1120, 1070, 805, 790, 755 cm^{-1} . - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 90 MHz): δ = 3.97 (s, 6-H/7-H), 6.48 (s, OCH_3), 7.7–8.6 (m, 2-H/3-H/4-H).

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_4$ (210.2) Ber. C 62.84 H 6.71 Gef. C 63.03 H 6.52

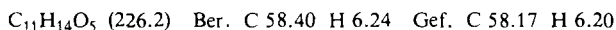
2) *1,3-Cycloheptadien-1,4-dicarbonsäure-dimethylester*: Die Lösung von 2.1 g (10 mmol) des unter 1) hergestellten Bicyclus in 10 ml absol. Benzol wird bei 330°C durch das Thermolyserohr getropft (s. o.). Das bei -40°C aufgefangene Rohpyrolysat liefert nach präp. Schichtchromatographie (SiO_2 , Benzol/Essigester (9:1)) neben 250 mg (12%) Ausgangsprodukt 1.65 g des gewünschten Monocyclus, der über eine kurze Vigreux-Kolonnen destilliert wird: 1.4 g (67%), Sdp. 110°C/0.1 mbar. Für die Cycloheptadien-Bildung wurde $^1\text{H-NMR}$ -spektrometrisch bei 180°C eine Halbwertszeit von ca. 50 min gemessen (in $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$).

IR (CCl_4): 2960, 1715, 1435, 1270, 1210, 1100, 1050 cm^{-1} . - UV (EtOH): λ_{max} (ϵ) = 295 nm (9900). - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 90 MHz): δ = 2.85 (s, 2-H/3-H), 6.22 (s, OCH_3), 7.31 (t, 5-H/7-H), 8.05 (m, 6-H); $J_{5,6} = J_{6,7} = 5.7$ Hz.

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_4$ (210.2) Ber. C 62.84 H 6.71 Gef. C 62.41 H 6.94

3) **8**: Die Lösung von 2.2 g (10.4 mmol) des unter 2) hergestellten Cyclodiens und 2.2 g ca. 85proz. *m*-CPBS (ca. 11 mmol) in 40 ml absol. Methylenchlorid hält man 4 d bei 0°C. Nach Abtrennung des Unlöslichen wird das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand mit Ether aufgenommen, die organische Phase mit Na₂CO₃ und Wasser gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Säulenchromatographie des Etherrückstandes liefert nach 400 mg eines nicht identifizierten Produktgemisches als zweite Fraktion 780 mg eines farblosen Öls, das nach Zugabe von 10 ml Hexan/Ether (1:1) bei -15°C auskristallisiert. 710 mg (30%) **8**; Schmp. 64°C.

IR (KBr): 2960, 1725, 1715, 1655, 1440, 1330, 1310, 1280, 1270, 1235, 1175, 1050, 965, 940, 840, 760 cm⁻¹. - UV (EtOH): λ_{max} (ε) = 232 nm (8200). - ¹H-NMR: Tab. 2.



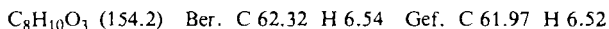
Thermolyse von 5

a) *In Lösung*: 100 mg (0.65 mmol) **5** werden in 0.5 ml C₆D₅Br im abgeschmolzenen NMR-Röhrchen auf 220°C erhitzt. Nach 6 h ist laut NMR-Kontrolle kein Ausgangsmaterial mehr vorhanden. Präp. Schichtchromatographie des Rohgemisches (SiO₂, Benzol/Essigester (9:1)) liefert 11 mg (12%) **10** als einziges identifiziertes Produkt.

b) *Kurzzeitpyrolyse*: Die Lösung aus 2.4 g (15 mmol) **5** in 50 ml Benzol wird bei 420°C durch das Pyrolyserohr getropft. Das bei -50°C aufgefangene Rohpyrolysat wird säulenchromatographisch aufgetrennt (SiO₂, Säule 30 × 1.6 cm, Benzol/Essigester (9:1)). 1. Fraktion: 82 mg Biphenyl (Schmp. 70°C⁴⁷). 2. Fraktion: 1.4 g eines nicht identifizierten Produktgemisches. 3. Fraktion: 130 mg (6%) **10**.

Belichtung von 5: Die Lösung von 1.2 g (7.8 mmol) **5** in 220 ml absol. Acetonitril wird bei Raumtemp. unter Durchleiten von Reinststickstoff 330 min mit einem Hg-Niederdruckbrenner (Hanau NK 6/12, 6 W) bestrahlt. Bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung (SiO₂, Säule 60 × 5 cm, CCl₄/Ether (4:1)) erhält man als erste Fraktion 240 mg (20%) des Dihydrofurans **11**, in den Folgefraktionen 600 mg eines nicht identifizierten, z. T. höhermolekularen Produktgemisches. Die Reindarstellung von **11** erfolgt durch Destillation in einer Kugeldestille (Badtemp. 110°C; 3 mbar).

IR (Film): 3000, 2950, 1735, 1600, 1435, 1285, 1240, 1200, 1140, 1100, 1015, 985, 785, 760 cm⁻¹. - UV (EtOH): λ_{sh} (ε) = 227 nm (1130). - ¹H-NMR: Tab. 2. - MS: *m/e* = 154 (M⁺).



Bei der triplettensensibilisierten Belichtung von **5** (Hg-Hochdruckbrenner Hanau Q 81, Pyrex-Filter; in Aceton) wird die Bildung von **11** nicht beobachtet.

Thermolyse von 2-Oxabicyclo[3.2.0]hept-3-en-5-carbonsäure-methylester (11): Die Lösung von 100 mg (0.65 mmol) **11** in 20 ml Benzol wird bei 370°C durch das Pyrolyserohr getropft. Das bei -40°C aufgefangene Rohgemisch liefert nach präp. Schichtchromatographie (SiO₂, Benzol/Essigester (9:1)) 70 mg (85%) 3-Furancarbonsäure-methylester (**12**)¹⁶ als einziges Produkt. Beim Erhitzen von **11** in Lösung (C₆D₅Br) findet oberhalb von ca. 220°C lediglich Zersetzung statt.

Thermolyse von 6

a) *In Lösung*: 100 mg (0.47 mmol) **6** in 0.5 ml Diphenylether werden im zugeschmolzenen Rohr 6 h auf 250°C erhitzt. Säulenchromatographie des Rohproduktes (SiO₂, Säule 20 × 1.2 cm, Benzol/Essigester (9:1)) ergibt 79 mg (86%) Terephthalsäure-dimethylester **15** (Schmp. 139°C²¹).

b) *Kurzzeitpyrolyse*: Die Lösung von 1.0 g (4.7 mmol) **6** in 20 ml Benzol wird bei 300, 325, 350 bzw. 390°C durch das Pyrolyserohr getropft. Das jeweils bei -50°C aufgefangene Rohgemisch wird säulenchromatographisch aufgetrennt (SiO₂, Säule 60 × 3.5 cm, Benzol/Essigester (9:1)). Neben geringen Anteilen an Biphenyl (50 - 100 mg) erhält man die Produkte **10**²⁰, **15**²¹ und **16** in den in Tab. 1 zusammengestellten Mengenverhältnissen.

Physikalische Daten von **16**: IR (KBr): 2950, 1730, 1585, 1440, 1395, 1290, 1200, 890, 760 cm^{-1} . - UV (EtOH): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 259 \text{ nm} (7800)$. - $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , 60 MHz): $\tau = 2.50$ (d, 5-H), 3.23 (d, 4-H), 6.07 (s, OCH_3), 6.11 (s, OCH_3); $J_{4,5} = 1.7 \text{ Hz}$.

$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_5$ (184.2) Ber. C 52.18 H 4.38 Gef. C 52.32 H 4.55

Nach alkalischer Verseifung einer Probe von **16** wird eine Dicarbonsäure erhalten, deren Schmp. (219°C) und $^1\text{H-NMR}$ -Daten²²⁾ mit den Werten für 2,3-Furandicarbonsäure übereinstimmen.

Belichtung von 6: Die Lösung von 600 mg (2.8 mmol) **6** in 220 ml Acetonitril wird bei Raumtemp. unter Durchleiten von Reinststickstoff mit einem Hg-Niederdruckbrenner (Hanau NK 6/12, 6 W) solange bestrahlt, bis das Absorptionsmaximum bei 234 nm weitgehend verschwunden ist (140 min). Die säulenchromatographische Aufarbeitung des Photolysats (SiO_2 , Säule $60 \times 3.5 \text{ cm}$, Benzol/Essigester (9:1)) ergibt als erste Fraktion 21 mg (4%) **15** und anschließend 360 mg (60%) des Dihydrofurans **17**, das sich aus Hexan/Ether (4:1) in farblosen Kristallen abscheidet; Schmp. 55°C .

IR (KBr): 3100, 2960, 1760, 1730, 1610, 1440, 1280, 1245, 1230, 1200, 1140, 1120, 1035, 1000, 880, 755 cm^{-1} . - UV (EtOH): $\lambda_{\text{sh}}(\epsilon) = 230 \text{ nm} (1160)$. - $^1\text{H-NMR}$: Tab. 2. - MS: $m/e = 212$ (M^+). $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_5$ (212.2) Ber. C 56.60 H 5.70 Gef. C 56.61 H 5.59

Die Belichtung von 300 mg (1.4 mmol) **6** in 110 ml Aceton als Tripletsensibilisator (Hg-Hochdruckbrenner Hanau Q 81, Pyrex-Filter; -10°C , 8 h) liefert nach entsprechender Aufarbeitung 186 mg (62%) **17**.

Thermolyse von 2-Oxabicyclo[3.2.0]hept-3-en-1,5-dicarbonsäure-dimethylester (**17**)

a) *In Lösung*: 100 mg (0.47 mmol) **17** werden in 0.5 ml $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$ im abgeschmolzenen NMR-Röhrchen auf 210°C erhitzt, der Fortgang der Reaktion wird $^1\text{H-NMR}$ -spektrometrisch verfolgt. Nach 5 h ist vollständiger Umsatz erreicht; Säulenchromatographie (SiO_2 , Säule $20 \times 1 \text{ cm}$, Benzol/Essigester (9:1)) liefert neben Spuren von **17** 92 mg (92%) **6**. Die Halbwertszeit der Umwandlung **17** \rightarrow **6** beträgt bei 210°C ca. 50 min.

b) *Kurzzeitpyrolyse*: Die Lösung von 0.5 g (2.35 mmol) **17** in 10 ml Benzol wird bei 390°C durch das Pyrolyserohr getropft. Laut $^1\text{H-NMR}$ -Analyse besteht das Rohpyrolysat (430 mg) aus **16** (ca. 58%), **15** (ca. 30%) und **10** (ca. 12%).

Thermolyse von **7**

a) *In Lösung*: 200 mg (1.0 mmol) **7** werden in 1 ml $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$ 9 h auf 200°C erhitzt. Man entfernt das Lösungsmittel und löst den Rückstand in 5 ml warmem Methanol. Beim Stehenlassen bei 0°C fällen sich nach 24 h 110 mg (61%) 4-Biphenylcarbonitril (**18**) kristallin abgeschieden (Schmp. $84^\circ\text{C}^{44)$). Nach $^1\text{H-NMR}$ -Analyse besteht die Mutterlauge neben wenig weiterem **18** aus höhermolekularem Material.

b) *Kurzzeitpyrolyse*: Die Lösung von 200 mg (1.0 mmol) **7** in 5 ml Benzol wird bei 390°C durch das Pyrolyserohr getropft. Das bei -50°C aufgefangene Rohprodukt wird mittels präp. Schichtchromatographie aufgetrennt (SiO_2 , Benzol/Essigester (9:1)). Man erhält neben ca. 10 mg (5%) **7** 78 mg (46%) 2-Phenyl-3-furancarbonitril (**19**) und 82 mg (43%) **18**.

Das Furan **19** scheidet sich aus n-Hexan in farblosen Kristallen ab; Schmp. 92°C . - IR (CCl_4): 3070, 3040, 2930, 2235, 1610, 1490, 1450, 1160, 890 cm^{-1} . - UV (EtOH): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 261 \text{ nm} (8700)$. - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 90 MHz): $\tau = 2.2 - 2.4$ (m, Ph-H, 5-H), 3.27 (d, 4-H, $J = 1.9 \text{ Hz}$).

$\text{C}_{11}\text{H}_7\text{NO}$ (169.2) Ber. C 78.09 H 4.17 N 8.28 Gef. C 77.81 H 3.92 N 8.43

Belichtung von 7: Die Lösung von 300 mg (1.5 mmol) **7** in 110 ml Acetonitril wird bei Raumtemp. mit einem Hg-Niederdruckbrenner (Hanau TK 6/12, 6 W) 70 min bestrahlt. Präp. Schicht-

chromatographie des Rohgemischs (SiO₂, Benzol/Essigester (9:1)) ergibt neben Spuren von **7** als einziges monomeres Produkt 216 mg (72%) des Dihydrofurans **20**. Schmp. 66 °C (Ether/Hexan (3:1)).

IR (KBr): 3090, 3010, 2230, 1610, 1600, 1455, 1155, 1060, 760, 725, 700 cm⁻¹. – UV (EtOH): λ_{sh} (ε) = 232 nm (1800). – ¹H-NMR: Tab. 2.

C₁₃H₁₁NO (197.2) Ber. C 79.16 H 5.62 N 7.10 Gef. C 79.23 H 5.41 N 6.91

Die tripletsensibilisierte Belichtung von 100 mg (0.5 mmol) **7** in 110 ml Aceton (Hanau Q 81, Pyrex-Filter; – 20 °C, 2 h) ergibt nach entsprechender Aufarbeitung 73 mg (73%) **20** als einziges Photoisomeres.

Thermolyse von 1-Phenyl-2-oxabicyclo[3.2.0]hept-3-en-5-carbonitril (**20**)

a) *In Lösung*: 50 mg (0.25 mmol) **20** in 0.3 ml C₆D₅Br sind nach 25 min Erhitzen auf 210 °C vollständig zu **7** umgewandelt; t_{1/2} ca. 4 min.

b) *Kurzzeitpyrolyse*: Die Lösung von 200 mg (1.0 mmol) **20** in 10 ml Benzol wird bei 390 °C durch das Pyrolyserohr getropft. Nach Aufarbeitung mittels präp. Schichtchromatographie (SiO₂, Benzol/Essigester (9:1)) erhält man 93 mg (54%) des Furans **19** und anschließend 67 mg (35%) **18**.

Thermolyse von **8**

a) *In Lösung*: Beim Erhitzen von **8** in C₆D₅Br auf 180 °C tritt innerhalb weniger Stunden ein komplexes, wahrscheinlich infolge Säurekatalyse entstandenes Produktgemisch auf, das bei der chromatographischen Aufarbeitung weitere Zersetzung eingeht.

b) *Kurzzeitpyrolyse*: Die Lösung von 225 mg (1.0 mmol) **8** in 20 ml Benzol wird bei 320 °C durch das Pyrolyserohr getropft. Das bei 0 °C aufgefangene Pyrolysat wird von Benzol befreit und in 5 ml Ether/Hexan (1:1) aufgenommen. Nach 18 h Stehenlassen bei – 15 °C haben sich 183 mg (83%) 2-Oxabicyclo[3.3.0]oct-3-en-1,5-dicarbonsäure-dimethylester (**21**) in farblosen Nadeln abgeschieden; Schmp. 41 °C.

IR (KBr): 2960, 1745, 1625, 1450, 1435, 1275, 1190, 1160, 1115, 750 cm⁻¹. – UV (EtOH): λ_{sh} (ε) = 228 nm (1120). – ¹H-NMR: Tab. 2.

C₁₁H₁₄O₅ (226.2) Ber. C 58.40 H 6.24 Gef. C 58.68 H 5.95

*Belichtung von **8***: Die Lösung von 225 mg (1.0 mmol) **8** in 220 ml Acetonitril wird bei Raumtemp. mit einem Hg-Niederdruckbrenner (Hanau TK 6/12, 6 W) 50 min bestrahlt. Aufarbeitung mittels präp. Schichtchromatographie (SiO₂, Benzol/Essigester (9:1)) liefert neben Spuren von **8** 160 mg (73%) **21** (physikalische Daten s. o.).

Bei der tripletsensibilisierten Belichtung (100 mg **8**/110 ml Aceton/Pyrex-Filter/– 10 °C/ Hanau Q 81/150 min) erhält man nach chromatographischer Aufarbeitung 67 mg (67%) **21**.

*Umsetzung von **17** mit Acetyldicarbonsäure-dimethylester (ADM)*: Die Lösung von 100 mg (0.48 mmol) **17** und 300 mg (2.12 mmol) ADM in 0.5 ml Brombenzol (vor der Reaktion mit basischem Al₂O₃ behandelt) wird 5 h auf 155 °C erhitzt (¹H-NMR-Kontrolle). Säulenchromatographie des Rohgemisches (SiO₂, Säule 20 × 2 cm) liefert zunächst mit Benzol das überschüssige ADM, anschließend mit Benzol/Essigester (4:1) als Elutionsmittel ca. 140 mg eines hellen Öls. Nach Zugabe von wenig Hexan/Ether (3:2) scheiden sich bei – 20 °C 119 mg (71%) des Cycloaddukts 9-Oxabicyclo[4.2.1]nona-4,7-dien-1,4,7,8-tetracarbonsäure-tetramethylester (**38**) in farblosen Nadeln ab. Schmp. 91 °C.

IR (KBr): 3010, 2960, 1760, 1740, 1730, 1710, 1665, 1435, 1250, 1150, 1075, 1050, 995, 825, 775, 765 cm⁻¹. – UV (CH₃CN): λ_{sh} (ε) = 230 nm (7300). – ¹H-NMR: Tab. 2. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 169.0/167.6/163.3/160.6 (CO₂CH₃), 141.2/137.0/134.2 (C-4/C-7/C-8), 139.0

(C-5), 95.1 (C-1), 91.1 (C-6), 53.0/52.8/52.7/52.4 (CO₂CH₃), 37.5 (C-2), 27.1 (C-3). – MS: m/e = 354 (M⁺).

C₁₆H₁₈O₉ (354.3) Ber. C 54.24 H 5.12 Gef. C 54.42 H 5.33

Umsetzung von 17 mit N-Phenylmaleinimid (NPMI): Die Lösung von 50 mg (0.24 mmol) **17** und 180 mg (1.05 mmol) NPMI in 0.3 ml reinem Brombenzol wird 5 h auf 150°C erhitzt. Durch präp. Schichtchromatographie (SiO₂, Benzol/Essigester (4:1)) erhält man 72 mg (78%) des Cycloadduktes *1,4-Bis(methoxycarbonyl)-N-phenyl-9-oxabicyclo[4.2.1]non-4-en-7,8-dicarboximid (39)* als viskoses Öl, das aus Methanol in farblosen Kristallen ausfällt. Schmp. 189°C.

IR (KBr): 3010, 2950, 2920, 1735, 1705, 1595, 1500, 1430, 1400, 1265, 1215, 1090, 755, 735, 690 cm⁻¹. – UV (CH₃CN): λ_{max} (ε) = 218 nm (17800). – ¹H-NMR: Tab. 2. – MS: m/e = 385 (M⁺).

C₂₀H₁₉NO₇ (385.4) Ber. C 62.33 H 4.97 N 3.64 Gef. C 62.44 H 5.00 N 3.64

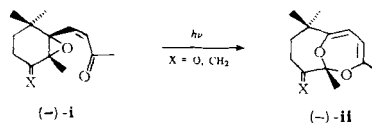
Umsetzung von 20 mit NPMI: Die Lösung von 100 mg (0.5 mmol) **20** und 360 mg (2.1 mmol) NPMI in 0.6 ml reinem Brombenzol wird 4 h auf 120°C erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels und präp. Schichtchromatographie des festen Rückstandes (SiO₂, Benzol/Essigester (8:1)) erhält man 150 mg (85%) des Adduktes *4-Cyan-N,1-diphenyl-9-oxabicyclo[4.2.1]non-4-en-7,8-dicarboximid (40)*. Schmp. 202°C (Methanol).

IR (KBr): 3060, 2960, 2205, 1720, 1600, 1500, 1490, 1450, 1380, 1195, 760, 735, 700, 690 cm⁻¹. – UV (CH₃CN): λ_{max} (ε) = 220 nm (19100). – ¹H-NMR: Tab. 2. – MS: m/e = 370 (M⁺).

C₂₃H₁₈N₂O₃ (370.3) Ber. C 74.58 H 4.90 N 7.56 Gef. C 74.31 H 4.92 N 7.48

- ¹⁾ Teil der geplanten Dissertation von J. C. Carré, Univ. Freiburg i. Br.
- ²⁾ P. Schiess und H. L. Chia, *Helv. Chim. Acta* **53**, 485 (1970); P. Schiess und P. Radimerski, *Angew. Chem.* **84**, 345 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 288 (1972).
- ³⁾ J. K. Crandall und R. J. Watkins, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 1717.
- ⁴⁾ D. R. Paulson, G. Korngold und G. Jones, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 1723.
- ⁵⁾ W. Eberbach und B. Burchardt, *Chem. Ber.* **111**, 3665 (1978), und dort zitierte Literatur.
- ⁶⁾ W. Eberbach und W. Seiler, noch unveröffentlicht.
- ⁷⁾ W. Eberbach, W. Seiler und H. Fritz, *Chem. Ber.* **113**, 875 (1980).
- ⁸⁾ Über einige Ergebnisse mit **6** haben wir bereits in Kurzmittellungen berichtet⁹⁾.
- ⁹⁾ W. Eberbach und J. C. Carré, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 3299; **1976**, 3303.
- ¹⁰⁾ S. Hünig und H. Kahane, *Chem. Ber.* **90**, 238 (1957); C. A. Grob, M. Ohta, E. Renk und A. Weiss, *Helv. Chim. Acta* **41**, 1191 (1958).
- ¹¹⁾ P. C. Guha und G. D. Hazra, *J. Indian Inst. Sci., Sect. A* **22**, 263 (1939).
- ¹²⁾ M. Korach, D. R. Nielsen und W. H. Rideout, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 4328 (1960); M. Imuta und H. Ziffer, *J. Org. Chem.* **44**, 1351 (1979).
- ¹³⁾ J. R. Durig, A. D. Lopata und L. A. Carreira, *J. Chem. Phys.* **63**, 2015 (1975).
- ¹⁴⁾ L. M. Jackman und S. Sternhell, *Application of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry*, S. 187, Pergamon Press, Oxford 1969.
- ¹⁵⁾ T. J. Batterham, *NMR-Spectra of Simple Heterocycles*, S. 375, Wiley-Interscience, New York 1973; P. Scribè, *C. R. Acad. Sci.* **261**, 160 (1965).
- ¹⁶⁾ Vgl. W. Eberbach und M. Perroud-Argüelles, *Chem. Ber.* **105**, 3078 (1972).
- ¹⁷⁾ K. Alder und H. F. Rickert, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **70**, 1354 (1937).
- ¹⁸⁾ ^{18a)} Die für 2,3-Dihydrofurane charakteristische Photoumwandlung in Cyclopropancarbaldehyd¹⁹⁾ würde für **17** zu einem, wahrscheinlich ebenfalls instabilen Bicyclo[2.1.0]pentan-Derivat führen. – ^{18b)} Vgl. dazu auch: B. Frei und H. R. Wolf, *Helv. Chim. Acta* **59**, 82 (1976).
- ¹⁹⁾ G. W. Griffin und A. Padwa in *Photochemistry of Heterocyclic Compounds*, S. 136, Wiley-Interscience, New York 1976.
- ²⁰⁾ P. Pfeiffer und R. Seydel, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* **137**, 107 (1928).
- ²¹⁾ E. Knoevenagel und B. Bergdolt, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **36**, 2857 (1903).
- ²²⁾ S. Oae, N. Furukawa, T. Watanabe, Y. Otsuji und M. Hamada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **38**, 1247 (1965).

- 23) Zur Regioselektivität der photoinduzierten Ringspaltung von Oxiranen vgl. Lit.¹⁹⁾, S. 41, und Lit.²⁴⁾.
- 24) *N. J. Turro*, Modern Molecular Photochemistry, S. 557, Benjamin/Cummings, Menlo Park 1978.
- 25) *M. Rossi, K. D. King* und *D. M. Golden*, J. Am. Chem. Soc. **101**, 1223 (1979).
- 26) *E. N. Cain* und *R. K. Solly*, J. Am. Chem. Soc. **95**, 4791 (1973).
- 27) *C. Wentrup*, Reaktive Zwischenstufen I, S. 24, Thieme, Stuttgart 1979.
- 28) *A. P. Alder* und *H. R. Wolf*, Helv. Chim. Acta **58**, 1048 (1975); *E. Eichenberger, H. R. Wolf* und *O. Jeger*, ebenda **59**, 1253 (1976); *B. Frei, H. Eichenberger, B. v. Wartburg, H. R. Wolf* und *O. Jeger*, ebenda **60**, 2968 (1977); *A. P. Alder, H. R. Wolf* und *O. Jeger*, ebenda **61**, 2681 (1978); *H. Hart, C. Peng* und *E. Shih*, J. Org. Chem. **42**, 3635 (1977).
- 29) *R. N. Warrener, R. A. Russel* und *R. Y. S. Tan*, Tetrahedron Lett. **1978**, 1585.
- 30) *R. Aumann* und *H. Aeverbeck*, J. Organomet. Chem. **85**, C4 (1975).
- 31) Vgl. dazu auch die Diskussion in Lit.⁷⁾.
- 32) *R. C. Cookson*, Q. Rev., Chem. Soc. **22**, 423 (1968); *R. F. C. Brown, R. C. Cookson* und *J. Hudec*, Tetrahedron **24**, 3955 (1968); *M. Sharma*, J. Am. Chem. Soc. **97**, 1153 (1975).
- 33) Übersicht über 1,5-dipolare Cyclisierungen: *E. C. Taylor* und *I. J. Turchi*, Chem. Rev. **79**, 181 (1979).
- 34) *W. Eberbach* und *U. Trostmann*, Tetrahedron Lett. **1977**, 3569.
- 35) *J. Ehrenfreund, Y. Gaoni* und *O. Jeger*, Helv. Chim. Acta **57**, 2704 (1974); *A. P. Alder, H. R. Wolf* und *O. Jeger*, Chimia **32**, 464 (1978).
- 36) *B. Frei, H. R. Wolf* und *O. Jeger*, Helv. Chim. Acta **62**, 1645 (1979).
- 37) Andererseits wurden Hinweise erhalten, daß die ebenfalls unter C/C-Spaltung verlaufenden Ringerweiterungsreaktionen i → ii einstufig verlaufen: Bei Einsatz optisch aktiver Ausgangsverbindungen tritt nur geringfügig Racemisierung ein³⁸⁾.



- 38) *B. Frei, H. R. Wolf* und *O. Jeger*, Helv. Chim. Acta **62**, 1668 (1979).
- 39) *W. v. E. Doering* und *E. K. G. Schmidt*, Tetrahedron **27**, 2005 (1971), und dort zitierte Literatur.
- 40) Der Interplanarwinkel bei *exo*-Konfiguration beträgt ca. 100° (ca. 20° bei *endo*-Anordnung).
- 41) *R. Huisgen*, J. Org. Chem. **41**, 403 (1976); *K. N. Houk* in Pericyclic Reactions, Vol. II, S. 228, Academic Press, New York 1977.
- 42) Vgl. aber *S. F. Gait, M. J. Rance, C. W. Rees, R. W. Stephenson* und *R. Storr*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1975**, 556, und dort zitierte Literatur.
- 43) *W. v. E. Doering* und *A. A. R. Sayigh*, J. Org. Chem. **26**, 1365 (1961).
- 44) *R. Dannley* und *E. C. Gregg*, J. Am. Chem. Soc. **76**, 2997 (1954).
- 45) Vorschrift analog der von *Klotzenburg* et al. beschriebenen photochemischen Cycloaddition von Acetylen an Maleinsäureanhydrid: *G. Klotzenburg, P. G. Fuss* und *J. Leitich*, Tetrahedron Lett. **1966**, 3409.
- 46) *S. C. Sen-Gupta*, J. Indian Chem. Soc. **17**, 183 (1940); *R. Askani*, Chem. Ber. **98**, 2322 (1965).
- 47) *J. R. Sherwood* und *W. F. Short*, J. Chem. Soc. **1932**, 1641.

[243/80]