

Darstellung und Molekülstruktur eines spirocyclischen Trisepoxids

Michael Hanack *, Ulrich Michel und Werner Winter

Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen, Lehrstuhl für Organische Chemie II, Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

Eingegangen am 3. Dezember 1980

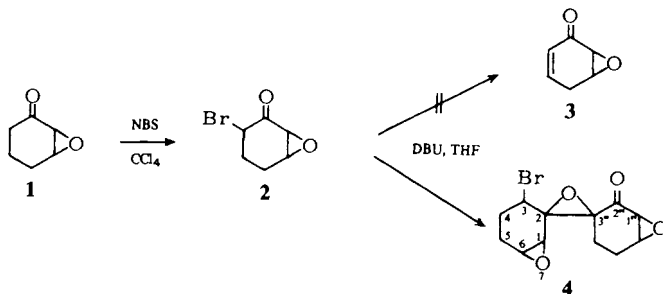
6-Brom-2,3-epoxycyclohexanon (**2**) und 6-Brom-2,3-epoxy-2,3-dimethylcyclohexanon (**6**) wurden mit 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) umgesetzt. Während **6** in der erwarteten Eliminierungsreaktion zu 5,6-Epoxy-5,6-dimethyl-2-cyclohexen-1-on (**7**) reagiert, führt die analoge Umsetzung von **2** gemäß einer Darzens-Reaktion zum spirocyclischen Trisepoxid **4**. Die Konstitutionen der dargestellten Verbindungen wurden anhand ihrer $^1\text{H-NMR}$ -, $^{13}\text{C-NMR}$ - und IR-Spektren charakterisiert. Von **4** wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

Preparation and Molecular Structure of a Spirocyclic Trisepoxide

6-Bromo-2,3-epoxycyclohexanone (**2**) and 6-bromo-2,3-epoxy-2,3-dimethylcyclohexanone (**6**) were treated with 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU). Whereas **6** afforded 5,6-epoxy-5,6-dimethyl-2-cyclohexen-1-one (**7**) in the expected elimination process, the analogous reaction with **2** led to the spirocyclic trisepoxide **4**, by way of a Darzens reaction. The structures of the compounds prepared were characterized with the help of their $^1\text{H NMR}$, $^{13}\text{C NMR}$, and IR spectra. The unambiguous structure determination of **4** was achieved by an x-ray study.

Im Rahmen unserer Arbeiten über die Beteiligung von Dreifachbindungen bei Carbenium-Ionen-Reaktionen¹⁾ benötigten wir das Cyclohexenonepoxid **3**, um daraus über eine Epoxyalkinon-Fragmentierung²⁾ ein En-in-on darzustellen.

Zur Synthese von **3** wurde 2,3-Epoxycyclohexanon (**1**)³⁾ mit *N*-Bromsuccinimid in das 6-Bromderivat **2** übergeführt. Durch Umsetzung mit 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) sollte versucht werden, durch Eliminierung von HBr das Cyclohexenonepoxid **3** zu erhalten. DBU erschien uns als Base besonders geeignet, da es sich bei Eliminierungsreaktionen in Anwesenheit von basenempfindlichen Gruppen, wie z. B. Epoxidringen, bewährt hat⁴⁾.



Chem. Ber. 114 (1981)

Bei der Umsetzung von **2** mit DBU in Tetrahydrofuran erhielten wir jedoch stets ein kristallisiertes Produkt, dessen spektroskopische Daten nicht mit der Konstitution **3** vereinbar waren. Das IR-Spektrum (charakteristische Epoxid-Bande bei 885 cm^{-1}), das Massenspektrum, die Elementaranalyse und vor allem die NMR-Daten deuteten vielmehr auf die Formel **4**.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt keine vinylicischen Protonen, jedoch neben den Methylenprotonen fünf Einzelprotonen, die durch ^1H -Entkopplungsexperimente zugeordnet wurden (Tab. 1).

Tab. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **4** (90 MHz, CDCl_3)

δ (ppm)	Zahl der H	Signalstruktur	Zuordnung	Kopplungskonstanten (Hz)
1.64 – 2.70	8	m	4-, 5-, 4''-, 5''-H	$^3J_{1,6} = 3.81$; $^4J_{1,3} = 1.69$; $^4J_{1,5} = 0.29$
3.15	1	m	1-H	
3.40	1	m	6-H	$^3J_{6,5} = 1.91$; $^4J_{6,4} = 0.37$
3.60	1	d	1''-H	$^3J_{1'',6''} = 4.47$; $^4J_{1'',5''} = 0.29$
3.72	1	m	6''-H	$^3J_{6'',5''} = 2.81$; $^4J_{6'',4''} = 0.37$
4.04	1	m	3-H	$^3J_{3,4} = 2.75$

Das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum zeigt 12 Signale. Für die Methylengruppen C-4, -5, -4'' und -5'' (19.9; 21.5; 24.0; 24.1 ppm) wurde keine Einzelzuordnung getroffen. Die restlichen Signale wurden aufgrund ihrer chemischen Verschiebung und mit Hilfe von spezifischen ^1H -Entkopplungsexperimenten zugeordnet: C-3 = 48.5; C-1 = 51.7; C-6 = 53.3; C-1'' = 56.2; C-6'' = 56.5; C-3'' = 65.7; C-2 = 69.0 und C-2'' = 200.3 ppm.

Zur eindeutigen Absicherung des aus den spektroskopischen Daten abgeleiteten Konstitutionsvorschlages **4** haben wir eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

Röntgenstrukturanalyse von **4**

Ein durch langsames Eindunsten einer CDCl_3 -NMR-Meßlösung erhaltener gut ausgebildeter Einkristall mit den ungefähren Dimensionen $0.21 \times 0.35 \times 0.40\text{ mm}^3$ konnte für sämtliche Messungen verwendet werden. Filmaufnahmen nach dem Buerger-Präzessions- bzw. de Jong-Boumann-Verfahren ergaben monokline Kristallsymmetrie und systematische Auslöschungen, die charakteristisch für die Raumgruppe $P2_1/c$ sind. Genaue Zellkonstanten wurden nach einem least-squares-Verfahren auf dem automatischen Vierkreisdiffraktometer NONIUS CAD-4 anhand von 25 starken Reflexen ermittelt:

$$\begin{array}{ll}
 a = 6.638 (3) \text{ \AA} & Z = 4 \\
 b = 7.550 (6) \text{ \AA} & V = 1155 \text{ \AA}^3 \\
 c = 23.18 (1) \text{ \AA} & \mu (\text{Mo-K}\alpha) = 34.58 \text{ cm}^{-1} \\
 \beta = 95.98 (4)^\circ &
 \end{array}$$

Die Reflexintensitäten innerhalb des reziproken Raumes $h = -7$ bis 7 , $k = 0$ bis 7 und $l = 0$ bis 27 wurden auf dem oben genannten Diffraktometer im ω - Θ -scan bei Raumtemperatur gemessen (Mo- K_α , Graphitmonochromator; Beugungswinkel-Bereich $2\Theta: 6 - 50^\circ$). Von insgesamt 1996 gemessenen Reflexen stufen wir nach der LP-Korrektur 1557 symmetrieunabhängige Reflexe als „beobachtet“ ein [$I \geq 2\sigma(I)$]. Auf eine Absorptionskorrektur haben wir verzichtet. Aus einer

Patterson-Synthese konnten wir die Lage des Bromatoms bestimmen, und die restlichen Atomlagen ergaben sich aus den üblichen Fourier- und least-squares-Techniken. In den letzten Verfeinerungszyklen mit anisotropen Temperaturfaktoren für die Nicht-Wasserstoffatome haben wir die CH_2 - und CH -Gruppen als starre Gruppen verfeinert ($d_{\text{C-H}} = 1.08 \text{ \AA}$; der gemeinsame isotrope Temperaturfaktor für alle Wasserstoffatome konvergierte bei $\bar{U} = 0.074 \text{ \AA}^2$). Die Übereinstimmungsfaktoren betragen $R = 0.069$ und $R_G = 0.081$ ($R_G = [\sum w \Delta^2 / \sum w F_o^2]^{1/2}$, Einheitsgewichte) und die höchsten Peaks in einer abschließenden Differenz-Fourier-Synthese hatten eine Elektronendichte $< 0.4 e \cdot \text{\AA}^{-3}$ und befanden sich in der Nähe des Bromatoms. Für die Streufaktorkurven haben wir die Werte von *Cromer* und *Mann*⁵⁾ sowie *Cromer* und *Lieberman*⁶⁾ verwendet. Sämtliche Rechnungen wurden mit den Programmen SHELX⁷⁾, XANADU⁸⁾ und PLUTO⁹⁾ auf dem Großrechner Telefunken TR 440 am Rechenzentrum der Universität Tübingen durchgeführt.

Tab. 2 enthält sämtliche Atomkoordinaten gemäß der Bezifferung in Abb. 1. Die Bindungsabstände bzw. -winkel sind in Tab. 3 zusammengefaßt.

Tab. 2. Atomkoordinaten von **4**; die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzte(n) Ziffer(n)*

Atom	x/a	y/b	z/c	Atom	x/a	y/b	z/c
Br1	1.0111(2)	0.1072(2)	0.3569(1)	C11	0.7965(21)	0.8140(19)	0.4685(6)
O1	0.4454(11)	0.4265(11)	0.3062(4)	C12	0.8661(17)	0.6548(17)	0.4360(6)
O2	0.7398(11)	0.3389(10)	0.4425(4)	H1	1.035	0.443	0.376
O3	0.3535(11)	0.4745(12)	0.4383(4)	H21	0.850	0.558	0.291
O4	0.5610(13)	0.8530(12)	0.3774(4)	H22	1.038	0.408	0.273
C1	0.9221(15)	0.3580(16)	0.3528(6)	H31	0.800	0.190	0.241
C2	0.8945(16)	0.4203(18)	0.2910(5)	H32	0.690	0.391	0.214
C3	0.7339(20)	0.3141(21)	0.2527(6)	H4	0.507	0.168	0.253
C4	0.5462(18)	0.2759(18)	0.2825(6)	H5	0.504	0.206	0.378
C5	0.5427(15)	0.2968(15)	0.3452(5)	H9	0.281	0.751	0.420
C6	0.7263(14)	0.3698(16)	0.3817(5)	H10	0.605	1.008	0.465
C7	0.6992(16)	0.5158(16)	0.4217(5)	H111	0.772	0.776	0.512
C8	0.4835(16)	0.5754(16)	0.4262(5)	H112	0.913	0.914	0.470
C9	0.4408(20)	0.7641(18)	0.4159(7)	H121	0.920	0.699	0.396
C10	0.5985(20)	0.8917(22)	0.4376(6)	H122	0.989	0.592	0.463

*) Die Koordinaten der Wasserstoffatome entstammen der rigid-group-Verfeinerung mit $d_{\text{C-H}} = 1.08 \text{ \AA}$ und idealer Tetraeder-Geometrie. Die aus der rigid-group-Technik erzielten Standardabweichungen für die Wasserstoffatomlagen sind physikalisch nicht sinnvoll und daher hier weggelassen worden.

Sämtliche Bindungslängen bewegen sich in dem zu erwartenden Bereich; dies gilt sowohl für die C–C-Einfachbindungen in den Cyclohexanringen als auch für die gespannten Epoxid-Bindungen. Frühere Beobachtungen, wonach die vom Epoxidring ausgehenden C–C-Einfachbindungen signifikant verkürzt sind^{10,11)}, können anhand der vorliegenden Struktur nicht bestätigt werden. Es sei jedoch betont, daß die Molekülstruktur **4** auch nicht gegen eine Verallgemeinerung der genannten Beobachtung spricht, da das Bromatom naturgemäß einen ungünstigen Einfluß auf die Bestim-

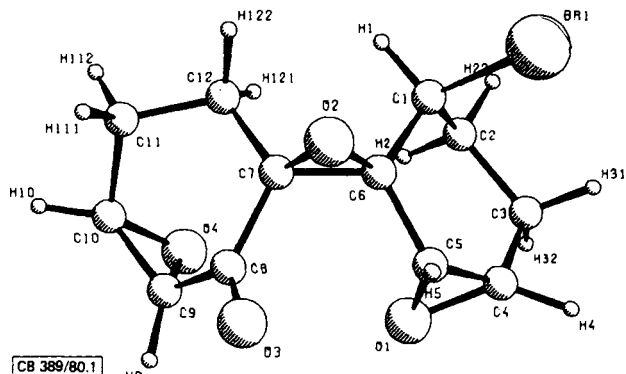


Abb. 1. Perspektivische Molekülabbildung des spirocyclischen Trisepoxids 4

Tab. 3. Bindungsabstände (Å) und -winkel (°) in 4; Standardabweichungen in Klammern

Atome	Abstand	Atome	Abstand
Br1 - C1	1.98 (1)	C7 - O2	1.44 (1)
C1 - C2	1.50 (2)	C7 - C8	1.51 (2)
C1 - C6	1.53 (1)	C8 - O3	1.21 (1)
C2 - C3	1.54 (2)	C8 - C9	1.47 (2)
C3 - C4	1.51 (2)	C9 - O4	1.43 (2)
C4 - C5	1.46 (2)	C9 - C10	1.47 (2)
C4 - O1	1.46 (2)	C10 - O4	1.42 (2)
C5 - O1	1.44 (1)	C10 - C11	1.55 (2)
C5 - C6	1.51 (1)	C11 - C12	1.52 (2)
C6 - O2	1.42 (1)	C12 - C7	1.54 (2)
C6 - C7	1.46 (2)		
Atome	Winkel	Atome	Winkel
Br1 - C1 - C2	110.6 (9)	C6 - O2 - C7	61.6 (8)
Br1 - C1 - C6	107.3 (8)	C6 - C7 - O2	58.7 (7)
C1 - C2 - C3	113.2 (1.1)	C6 - C7 - C8	116.5 (9)
C2 - C1 - C6	112.1 (9)	C6 - C7 - C12	121.1 (1.0)
C2 - C3 - C4	112.9 (1.1)	O2 - C7 - C8	113.5 (9)
C3 - C4 - C5	122.1 (1.1)	O2 - C7 - C12	117.2 (9)
C3 - C4 - O1	117.2 (1.1)	C8 - C7 - C12	116.6 (1.0)
C4 - O1 - C5	60.7 (8)	C7 - C8 - O3	122.2 (1.1)
C4 - C5 - O1	60.2 (8)	O3 - C8 - C9	121.4 (1.1)
C5 - C4 - O1	59.0 (7)	C7 - C8 - C9	116.4 (1.0)
C6 - C5 - O1	112.7 (9)	C8 - C9 - O4	116.6 (1.1)
C6 - C5 - C4	120.0 (1.0)	C8 - C9 - C10	117.5 (1.2)
C5 - C6 - C1	113.9 (1.0)	O4 - C9 - C10	58.8 (8)
C5 - C6 - O2	117.3 (9)	C9 - O4 - C10	62.3 (9)
C5 - C6 - C7	118.9 (9)	C9 - C10 - O4	58.9 (9)
C1 - C6 - O2	117.2 (9)	C9 - C10 - C11	116.7 (1.3)
C1 - C6 - C7	119.3 (9)	O4 - C10 - C11	115.4 (1.2)
O2 - C6 - C7	59.6 (7)	C10 - C11 - C12	111.1 (1.1)
		C11 - C12 - C7	113.5 (1.0)

mungsgenauigkeit der C-Atome ausübt und Bindungslängen von 1.51 und 1.54 Å nicht mehr signifikant unterschiedlich sind¹²⁾. Lediglich die C - C-Einfachbindung zwischen

der Carbonylgruppe C8–O3 und dem Epoxidring C9–O4–C10 ist mit 1.47 Å signifikant kürzer und deutet auf eine elektronische Wechselwirkung zwischen diesen Gruppen hin.

Die Konformationen der beiden Cyclohexanringe werden am stärksten von den drei Epoxidringen beeinflusst: ihre winkelaufweitende Funktion führt dazu, daß sämtliche endocyclischen Sechsring-Winkel größer werden als der ideale Tetraederwinkel (111 – 122°) und die Sechsringe in „flachere“ Konformationen zwingen. Nach den gebräuchlichen Beschreibungen kann man den Sechsring, der den axialen Brom-Substituenten trägt, am ehesten einer Sofa-Konformation zuordnen, während der Sechsring mit der Carbonylgruppe C8–O3 einer leicht vertwisteten Bootkonformation am nächsten kommt.

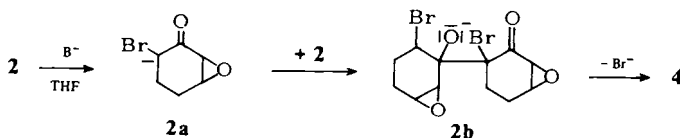
Unter Berücksichtigung der Packungseinflüsse gilt diese Beschreibung selbstverständlich nur für den kristallisierten Zustand, und sie schließt damit andere Vorzugskonformationen in Lösung nicht aus.

Eine Liste der anisotropen Temperaturfaktoren aller Nichtwasserstoffatome sowie eine F_o/F_c -Tabelle ist auf Anfrage bei einem der Autoren (W. W.) erhältlich.

Diskussion des Reaktionsablaufs

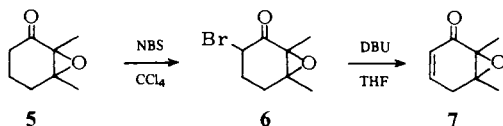
Dehydrobromierungsversuche von 6-Brom-2,3-epoxycyclohexanon (**2**) mit anderen Basen, z. B. mit Kalium-*tert*-butylat, in Tetrahydrofuran oder Dimethylsulfoxid als Lösungsmittel führten ebenfalls nicht zur Bildung von **3**. Es entstanden nur hochviskose Produkte, die keinen Epoxidring mehr enthielten.

Wir nehmen an, daß die Bildung von **4** nach Art einer Darzens-Glycidester-Kondensation über die Zwischenstufen **2a**, **b** verläuft.



Durch Eliminierung von HBr würde aus **2** das gespannte Cyclohexenonepoxid **3** gebildet werden. Der Angriff der Base (DBU) erfolgt daher bevorzugt an dem aciden H-Atom an C-6 unter Bildung des Carbanions **2a**. Dieses greift nucleophil den Carbonylkohlenstoff eines zweiten Moleküls **2** an, wobei intermediär das α -Bromhydrin-Anion **2b** erhalten wird. Unter den angegebenen Reaktionsbedingungen reagiert **2b** unter Ausbildung eines weiteren Epoxidringes zu **4**, wodurch die Acidität des H-Atoms in 3-Stellung von **4** so verringert wird, daß die Reaktion auf dieser Stufe stehen bleibt.

6-Brom-2,3-epoxy-2,3-dimethylcyclohexanon (**6**), aus 2,3-Epoxy-2,3-dimethylcyclohexanon (**5**) durch Umsetzung mit *N*-Bromsuccinimid zugänglich, reagiert mit DBU, im Gegensatz zu **2**, unter HBr-Eliminierung zum Epoxycyclohexen-Derivat **7**, das durch präparative Gaschromatographie in reiner Form gewonnen werden konnte. Dieser unterschiedliche Reaktionsverlauf kann auf zwei Effekte zurückgeführt werden: Zum einen erniedrigen die Methylgruppen in **6** die Acidität des 6-Wasserstoffs und begünstigen damit die β -HBr-Eliminierung, und zum anderen wäre ein nucleophiler Angriff des **2a** entsprechenden Carbanions an die Carbonylgruppe von **6** sterisch behindert.



Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und vom *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt. Wir danken Herrn Dr. H.-U. Siehl für die Unterstützung bei der Interpretation der NMR-Spektren.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Philipps Pye-Unicam SP 1000. – $^1\text{H-NMR}$ -Spekten: Varian EM 360, Bruker WH 90. – $^{13}\text{C-NMR}$ -Spekten: Bruker WH 90. – Schmelzpunkte: Büchigeräte, unkorrigiert. – Kieselgel: Merck 0.063–0.2 mm. – Gaschromatographie: Hewlett-Packard 5750 mit FID und WLD 1/4 Zoll Stahlsäule, 2.5 m 10% OV17 auf Chromosorb PAW 80/100 (präparativ), 1/8 Zoll 2.5 m 10% OVA auf Chromosorb PAW 80/100 (analytisch). – Massenspektren: System LKB 9000.

3-Brom-7-oxabicyclo[4.1.0]heptan-2-on (*6-Brom-2,3-epoxycyclohexanon*) (**2**): 16.1 g (0.14 mol) 7-Oxabicyclo[4.1.0]heptan-2-on (**1**)³⁾ werden mit 26 g (0.15 mol) *N*-Bromsuccinimid und 0.10 g Azobis(isobutyronitril) in 100 ml absol. CCl_4 unter Rückfluß gekocht und dabei mit einer 12V/55W-Halogenlampe im Tauchrohr belichtet. Nach 1 h läßt man erkalten, filtriert das ausgefallene Succinimid ab und chromatographiert das Rohprodukt über eine Kieselgelsäule (5 × 50 cm) mit Toluol. Die zweite hellgelbe Fraktion enthält das Produkt, das gaschromatographisch zu 95% rein ist. Aus Stabilitätsgründen sollte dieses Rohprodukt rasch weiterverarbeitet werden. Ausb. 14 g (51%). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 1.67–3.0 (m, 4H, CH_2), 3.27 (d, 1H, 1-H), 3.57 (m, 1H, 6-H), 4.47 (t, 1H, 3-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 19.5 (C-4), 25.5 (C-5), 48.2 (C-3), 52.4 (C-6), 54.3 (C-1), 195.6 (C-2).

3-Bromdispiro[7-oxabicyclo[4.1.0]heptan-2,2'-oxiran-3',3'-[7]oxabicyclo[4.1.0]heptan-2''-on] (**4**)

a) 6.2 g (33 mmol) **2** werden mit 8.0 g (53 mmol) 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) in 50 ml absol. THF bei -65°C zur Reaktion gebracht. Die Kühlung wird anschließend entfernt, so daß sich die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemp. erwärmt. Danach wird das THF abgezogen, der Rückstand in Wasser aufgenommen und die braune Emulsion mit Ether extrahiert. Aus diesem Extrakt kristallisiert im Kühlschrank das Produkt in Form farbloser Kristalle.

b) *Aufarbeitungsvariante*: Die braune Emulsion wird mit Methylenchlorid extrahiert und das Lösungsmittel abgezogen. Das zurückbleibende braune kristallisierte Rohprodukt wird über eine Kieselgelsäule (3 × 30 cm) mit Essigester chromatographiert. Aus der ersten Fraktion wird nach Abziehen des Lösungsmittels das Produkt in Form farbloser Kristalle isoliert. Schmp. 170°C (Ether), Ausb. 70–80%. – IR (CH_2Cl_2): 1735 ($\nu_{\text{C=O}}$); 885 cm^{-1} (Epoxid). – MS (70 eV): m/e = 300, 302 (M^+).

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{BrO}_4$ (301.0) Ber. C 47.8 H 4.3 Br 26.6 Gef. C 47.7 H 4.2 Br 28.4

3-Brom-1,6-dimethyl-7-oxabicyclo[4.1.0]heptan-2-on (*6-Brom-2,3-epoxy-2,3-dimethylcyclohexanon*) (**6**): 7.6 g (55 mmol) 1,6-Dimethyl-7-oxabicyclo[4.1.0]heptan-2-on (**5**) werden mit 18 g (0.10 mol) *N*-Bromsuccinimid in 100 ml absol. CCl_4 unter Zusatz von 0.10 g Azobis(isobutyronitril) und Belichtung unter Rückfluß gekocht. Nach 2 h ist die Reaktion beendet. Nach Abkühlen wird vom Succinimid abfiltriert, das Filtrat mit eiskalter wäßriger NaHCO_3 -Lösung und anschließend mit Wasser gewaschen, die organische Phase mit MgSO_4 getrocknet, das Lösungsmittel im

Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand i. Vak. über eine 20-cm-Vigreuxkolonne destilliert. Es geht eine farblose Flüssigkeit über, die gaschromatographisch rein war. Sdp. 74 °C/0.4 Torr, Ausb. 5.2 g (43%). – IR (Film): 1730 ($\nu_{C=O}$); 890 cm^{-1} (Epoxid). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 4.5$ (t, CHBr), 1.7–2.5 (m, Ringprotonen), 1.5 (s, 2CH₃).

1,6-Dimethyl-7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-en-2-on (5,6-Epoxy-5,6-dimethyl-2-cyclohexen-1-on) (7): 5.4 g (25 mmol) **6** werden mit 4.0 g (26 mmol) DBU in absol. THF zur Reaktion gebracht. Es wird 4 h bei 0 °C gehalten und anschließend noch 12 h bei Raumtemp. gerührt. Hierbei fällt das DBU-Hydrobromid aus. Das THF wird bei Raumtemp. im Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand in Ether/Wasser aufgenommen. Die wäßrige Phase wird mehrmals mit Ether extrahiert, und die gesammelten organischen Phasen werden über MgSO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wird das Produkt zur Ermittlung der spektroskopischen Daten gaschromatographisch (1/4 Zoll Stahlsäule 10% OV 17 auf Chromosorb PAW 80/100) gereinigt. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 5.45$ –6.2 (m, CH=CH), 2.88 (d, CH₂), 2.03 und 1.83 (s, CH₃). – IR (Film): 1770 ($\nu_{C=O}$); 860 (Epoxid); 1660 cm^{-1} ($\nu_{C=O}$).

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$ (138.1) Ber. C 69.52 H 7.30 Gef. C 68.66 H 7.25

- 1) M. Hanack und U. Michel, *Angew. Chem.* **91**, 928 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 870 (1979).
- 2) A. Eschenmoser, D. Felix und G. Ohloff, *Helv. Chim. Acta* **50**, 708 (1967); J. Schreiber, D. Felix, A. Eschenmoser, M. Winter, F. Grantschi, K.-H. Schulte-Elte, E. Sundt, G. Ohloff, J. Kalovda, H. Kaufmann, P. Wieland und G. Anner, ebenda **50**, 2101 (1967).
- 3) H. O. House und R. L. Wasson, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 1488 (1957).
- 4) H. Oedinger, F. Möller und K. Eiter, *Synthesis* **1972**, 591.
- 5) D. T. Cromer und J. B. Mann, *Acta Crystallogr., Sect. A* **24**, 321 (1968).
- 6) D. T. Cromer und D. L. Liberman, *J. Chem. Phys.* **53**, 1891 (1970).
- 7) G. M. Sheldrick, Cambridge 1976, England.
- 8) P. Roberts und G. M. Sheldrick, Cambridge 1973, England.
- 9) S. Motherwell, Cambridge 1978, England.
- 10) W. A. Szabo, M. F. Betkouski, J. A. Deyrup, M. Mathew und G. J. Palenik, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 339 (1973).
- 11) P. Rafferty, B. M. Benjamin, V. F. Raaen, W. E. Thiessen und C. K. Johnson, *Acta Crystallogr., Sect. B* **35**, 2067 (1979).
- 12) D. W. J. Cruickshank und A. P. Robertson, *Acta Crystallogr.* **6**, 698 (1953).

[389/80]