

## 6- und 8 $\pi$ -Ringschlußreaktionen von 2-Oxaheptatrienyl-Dipolen: Synthese von 3-Vinyl-2,3-dihydrofuranen und 2,3(6,7)-Dihydrooxepinen

Wolfgang Eberbach\* und Uwe Trostmann

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

Eingegangen am 9. Februar 1981

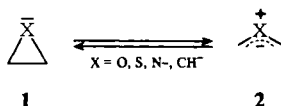
Es werden thermisch induzierte Ringerweiterungsreaktionen von Butadienyloxiranen beschrieben. Während die 3(*E*)-konfigurierten Epoxytriene **11** ganz überwiegend zu *cis*-3-Vinyl-2,3-dihydrofuranen **15** reagieren und nur die Derivate **a**, **c**, **h** auch geringe Anteile der *trans*-Isomeren **16** bilden, entsteht beim Erhitzen der 3(*Z*)-Butadienyloxirane **12** stets ein Dreikomponentengemisch, welches neben den Fünfringprodukten **15/16** noch zusätzlich die Dihydrooxepine **17** (bzw. **29**) enthält. Als Mechanismus der Ringerweiterungsreaktionen wird eine mehrstufige Sequenz über 2-Oxaheptatrienyl-Dipole diskutiert, welche unter Beteiligung von sechs Elektronen zu Dihydrofuranen oder von acht Elektronen zu Dihydrooxepinen electrocyclisieren. Im Zusammenhang mit 1,7-Cyclisierungsreaktionen von anderen erweiterten Dipol-Systemen wird auf die entscheidende Bedeutung der Stereochemie in den Ausgangsprodukten hingewiesen.

### 6- and 8 $\pi$ -Cyclisation Reactions of 2-Oxaheptatrienyl Dipoles:

#### Synthesis of 3-Vinyl-2,3-dihydrofurans and 2,3(6,7)-Dihydrooxepins

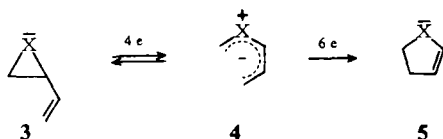
The thermally induced ring expansion reactions of several butadienyloxiranes are described. The 3(*E*)-configured epoxytrienes **11** are transformed predominantly into *cis*-3-vinyl-2,3-dihydrofurans **15**, the *trans*-isomers **16** being formed as a minor component only with the derivatives **a**, **c**, and **h**. In contrast, thermolysis of the 3(*Z*)-butadienyloxiranes **12** leads always to a mixture of five-membered ring products (**15/16**) and, additionally, dihydrooxepins (**17** and **29**, resp.). As mechanism of the ring expansion reactions a multistep sequence is proposed with 2-oxaheptatrienyl dipoles as intermediates, which undergo electrocyclisation with participation of either six or eight electrons leading to dihydrofurans and dihydrooxepins, resp. With relation to 1,7-cyclisation reactions of other extended dipole systems the importance of the stereochemistry in the starting materials is emphasised.

Das Konzept pericyclischer Reaktionen ist nicht auf Umwandlungen von Neutralmolekeln beschränkt, sondern gleichermaßen anwendbar auf delokalisierte Carbokationen<sup>1)</sup>, Carbanionen<sup>2)</sup> sowie auf zwitterionische Spezies. Als ein Beispiel des letzteren Typs hat vor allem die reversible C/C-Spaltung von Heterocyclopropanen Beachtung gefunden (**1**  $\rightarrow$  **2**), da in vielen Fällen gezeigt werden konnte, daß die für einen konzer-

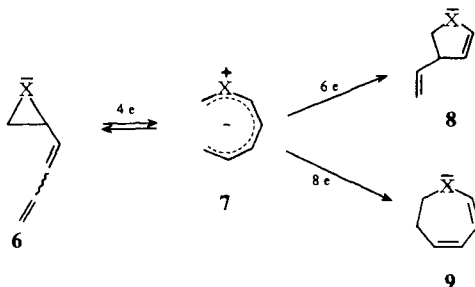


tierten Prozeß geforderten sterischen Kriterien erfüllt sind<sup>3,4</sup>). Diese Ergebnisse sind deshalb von besonderer Bedeutung, weil für das entsprechende carbocyclische Analogon – die isoelektronische Cyclopropyl-Anion/Allyl-Anion-Isomerisierung ( $X = CH^-$ )<sup>5,6</sup> – bislang nur indirekte Informationen aus kinetischen Untersuchungen vorliegen<sup>7</sup>).

Vinylsubstituierte Heterocyclopropane der allgemeinen Struktur **3** interessieren in diesem Zusammenhang als potentielle Vorstufen von 2-Heteropentadienyl-Dipolen (**4**), welche unter Beteiligung von vier Elektronen (1,3-Dipol: **4** → **3**) oder von sechs Elektronen (1,5-Dipol: **4** → **5**) reagieren können. In der Tat ist es gelungen, die Ringerweiterungsreaktion **3** → **5** im Falle von Vinyloxiranen als Ausgangssubstrate (**3**,  $X = O$ ) zu einer präparativ nützlichen, stereoselektiven Synthesemethode für *cis*- und *trans*-2,3-Dihydrofurane auszuarbeiten<sup>8,9</sup>, und auch in der Aza-Reihe sind einige Beispiele bekannt<sup>10</sup>).



Anknüpfend an diese Befunde und in Fortführung der Sequenz **1** → **2**, **3** → **4** interessierten wir uns für die Reaktivität von Hetero-heptatrienyl-Dipolen **7**, welche ganz entsprechend durch C/C-Spaltung von Butadienyl-Heterodreiringen zu erhalten wären und neben den oben genannten Reaktionen auch als 8e-Systeme (d. h. 1,7-Dipole) zu 2,3-Dihydrooxepinen (**9**,  $X = O$ ) bzw. Dihydroazepinen (**9**,  $X = N^-$ ) cyclisieren könnten.



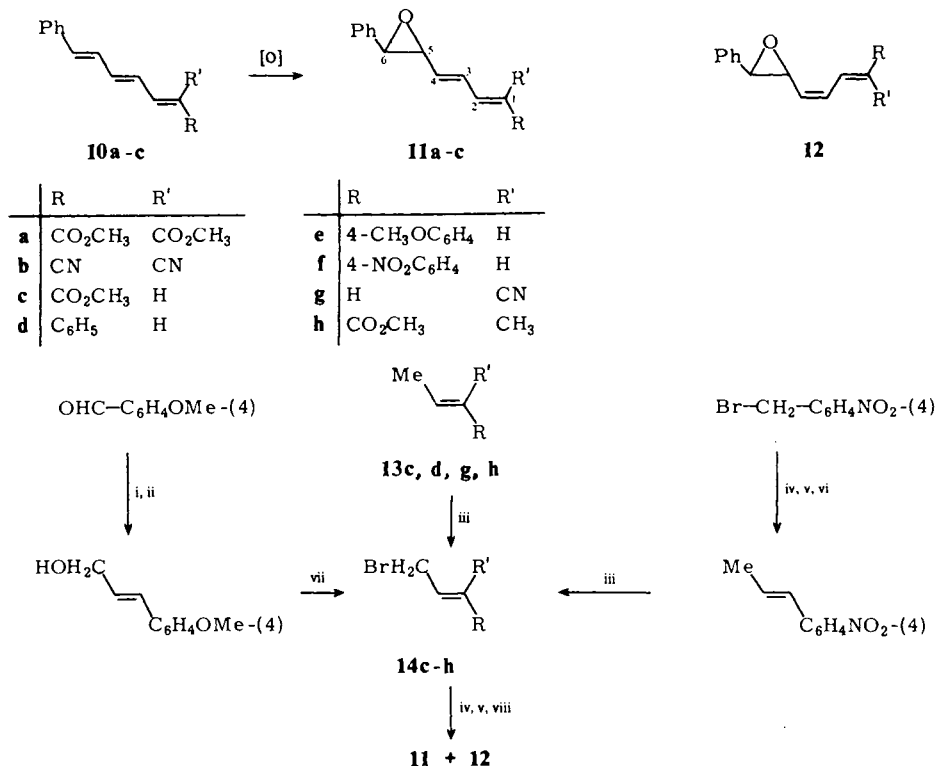
Wir berichten in dieser Mitteilung über die Synthese und das thermische Verhalten der Butadienyloxirane **11a–f, h** und **12c–h**<sup>11</sup>). Die Substitution in den Ausgangsverbindungen ist derart gewählt, daß zum einen die C/C-Spaltung der Epoxidringe gegenüber einer Öffnung der C/O-Bindung begünstigt und zum anderen die Chancen der Cyclisierung zum Siebenring durch Lokalisierung der negativen Ladung auf das terminale C-Atom im Pentadienyl-Teil des Dipols erhöht werden.

### Synthese der Ausgangsverbindungen

Die Darstellung der Butadienyloxirane **11a–c** gelingt durch regioselektive Epoxidierung der entsprechenden Hexatriene **10** mit *m*-Chlorperbenzoesäure bzw. Trifluor-

peressigsäure, die von **12c**, **11h/12h**, **12g** und die der Epoxide mit weniger polaren Resten der Reihe **d-f** durch Wittig-Olefinierung von Epoxyzimtaldehyd (vgl. Schema 1). Bei dem letzteren Verfahren fallen Diastereomergemische von **11** und **12** an, die mit Ausnahme der **g**-Derivate, von denen mittels Säulenchromatographie nur das Isomere **12** rein dargestellt werden konnte, durch fraktionierte Kristallisation getrennt wurden.

Schema 1



i: (EtO)<sub>2</sub>POCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>/NaH; ii: LiAlH<sub>4</sub>; iii: N-Bromsuccinimid; iv: Ph<sub>3</sub>P; v: NaH; vi: CH<sub>3</sub>CHO; vii: HBr; viii: Epoxyzimtaldehyd

Während das Trien **10c** nach *Vedejs et al.*<sup>14)</sup> in einer Eintopfreaktion aus 3-Chloracrylsäure-methylester, Allyltriphenylphosphoniumbromid und Benzaldehyd hergestellt wurde<sup>15)</sup>, haben wir die noch nicht beschriebenen Substrate **10a, b** durch Knoevenagel-Kondensation von 5-Phenyl-2,4-pentadienal mit Malonester bzw. Malodinitril erhalten. Die für die Wittigreaktionen zu **11/12** erforderlichen, z. T. bekannten Vorstufen **14** waren in befriedigender Ausbeute nur für die Derivate **c, d, f, g, h** direkt durch NBS-Bromierung der entsprechenden Methylolefine zugänglich, im Falle der 4-Methoxyphenylverbindung **13e** erwies sich die in Schema 1 skizzierte Variante über 4-Methoxyzimtalkohol als ungleich günstiger.

Tab. 1. <sup>1</sup>H-NMR-Daten der Butadienyloxirane **11** und **12**

Oxiran	1-H (CH <sub>3</sub> )	2-H	3-H	4-H	δ-Werte 5-H	6-H	Ar	OCH <sub>3</sub>	J <sub>1,2</sub>	Kopplungskonstanten (Hz) J <sub>2,3</sub>	J <sub>3,4</sub>	J <sub>4,5</sub>	J <sub>5,6</sub>
<b>11a</b> <sup>a)</sup>		7.22	6.74	6.01	3.38	- 3.8	7.3-7.1	3.76/3.71		12.0	14.8	7.6	2.0
<b>b</b> <sup>a)</sup>		7.38	6.84	6.50	3.50	3.82	7.3-7.1			11.6	15.0	6.2	1.9
<b>c</b> <sup>a)</sup>	6.06	7.44	6.65	6.08	3.49	3.89	7.6-7.4	3.82	15.8	10.5	15.0	7.2	2.0
<b>d</b> <sup>b)</sup>	6.57	6.58	6.78	5.63	3.39	3.79	7.5-7.2		15.1	9.9	15.5	7.8	2.0
<b>e</b> <sup>b)</sup>	6.60	6.57	6.69	5.61	3.43	3.83	7.4-6.8	3.82	15.0	10.0	15.4	8.0	2.0
<b>f</b> <sup>b)</sup>	6.64	6.64	6.95	5.83	3.45	3.84	8.2-7.2		15.1	10.4	15.5	7.8	1.9
<b>h</b> <sup>c)</sup>	(1.99)	7.25	6.79	5.96	3.49	3.85	7.6-7.3	3.80		11.5	15.5	7.5	2.0
<b>12e</b> <sup>c)</sup>	5.89	7.69	6.40	5.57	3.78	3.84	7.5-7.1	3.74	15.1	12.0	11.0	8.6	1.8
<b>d</b> <sup>b)</sup>	6.64	7.15	6.46	5.29	3.81	3.85	7.4-7.2		14.8	11.0	11.0	8.2	2.0
<b>e</b> <sup>b)</sup>	6.58	7.02	6.44	5.23	3.9-3.8	3.85	7.4-7.2	3.79	15.5	11.2	11.2	9.0	1.9
<b>f</b> <sup>b)</sup>	6.67	7.15	6.48	5.46	3.79	3.88	8.2-7.2		15.0	11.1	11.1	8.5	1.9
<b>g</b> <sup>c)</sup>	5.40	7.44	6.83	5.82	3.72	3.92	7.6-7.3		11.0	12.0	11.0	8.5	1.8
<b>h</b> <sup>c)</sup>	(2.00)	7.64	6.66	5.58	3.86	3.89	7.5-7.3	3.78		12.1	11.1	9.0	2.0

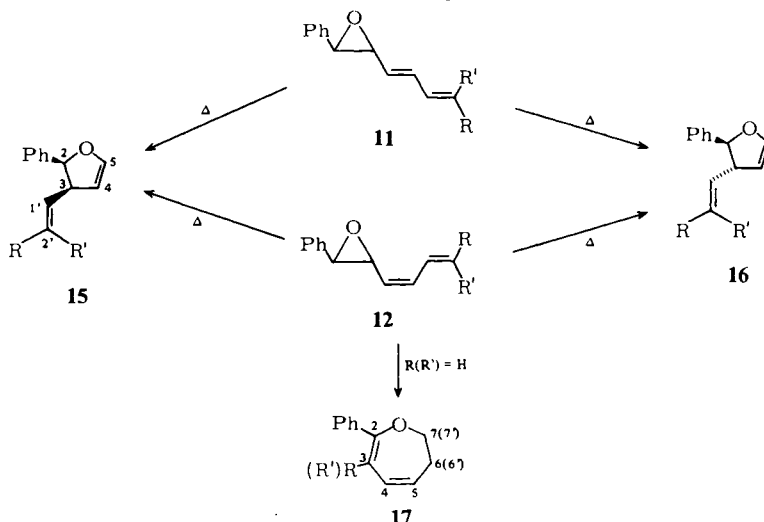
a) 180 MHz, CDCl<sub>3</sub>. - b) 360 MHz, CDCl<sub>3</sub>. - c) 250 MHz, CDCl<sub>3</sub>.

Die Konstitution der auf den übersichtlichen Synthesewegen hergestellten Butadienyloxirane **11/12** ist durch die üblichen analytischen Daten abgesichert (s. exp. Teil). Die Konfigurationszuordnung der Oxiranringe und C=C-Bindungen kann an Hand der  $^1\text{H-NMR}$ -Daten eindeutig getroffen werden (vgl. Tab. 1): Während die *trans*-Anordnung von Phenyl- und Butadienylrest am Oxiranring durch den charakteristisch kleinen Kopplungswert von ca. 2 Hz belegt wird<sup>8,16</sup>, folgt die jeweilige Geometrie der Doppelbindungen zweifelsfrei aus den unterschiedlichen Vicinalkopplungen  $J_{1,2}$  bzw.  $J_{3,4}$  [11.0–12.1 Hz bei (*Z*)- und 14.8–15.5 Hz bei (*E*)-Anordnung].

### Thermolyseexperimente

Die thermischen Reaktionen der Butadienyloxirane **11/12** wurden in sorgfältig gereinigtem Brombenzol oder Isooctan als Lösungsmittel – wenn notwendig im geschlossenen Rohr – durchgeführt. Obwohl je nach Art der Substitution langsame Umwandlungen schon bei ca. 120°C (**11b**), ca. 140°C (**11a**, **11f/12f**) bzw. ca. 160°C zu beobachten sind, ist es präparativ günstiger, für die Reaktionen Temperaturen zwischen 160 und 200°C zu wählen (Tab. 2). Alle Epoxytriene gehen unter diesen Bedingungen Ringerweiterungsreaktionen ein, wobei aus den 3(*E*)-Butadienyloxiranen **11** entweder ausschließlich oder ganz überwiegend *cis*-3-Vinyl-2,3-dihydrofurane (**15**) gebildet werden und nur im Falle von **a**, **c** und **h** die *trans*-Isomeren **16** als Nebenprodukte auftreten (nach der Thermolyse von **11a/11b** isoliert man außerdem als – in Kontrollexperimenten nachgewiesene – Folgeprodukte von **15a/16a** bzw. **15b** geringe Mengen der 3-Alkylfurane **18**, die aus einer zweimaligen, wahrscheinlich katalysierten [1,3]-H-Verschiebung hervorgegangen sind). Ausgehend von den 3(*Z*)-Epoxytrienen **12c–g** hingegen entsteht neben den Fünfringprodukten **15** und **16** jeweils ein Gemisch, das noch zusätzlich die entsprechenden Derivate des Dihydrooxepins **17** enthält (die Thermolyse von **12h** wird weiter unten besprochen).

Schema 2 Thermolyse von **11a–f** und **12a–g**



Die Reaktionsbedingungen und die Produktzusammensetzung nach vollständigem Umsatz sind in Tab. 2 wiedergegeben. Nach schichtchromatographischer Abtrennung von höhermolekularem Material beträgt die Gesamtausbeute an Ringerweiterungsprodukten für die Derivate **a** – **c**, **e**, **g** – **h** 60 – 80% und für **d**, **f** ca. 30% (vgl. dazu Fußnote<sup>f</sup> in Tab. 2).

Tab. 2. Produktzusammensetzung bei der Thermolyse der Butadienyloxirane 11/12<sup>a)</sup>

Oxiran	Reaktionsbedingungen <sup>b)</sup>	Produkte <sup>c)</sup>			Gesamtausbeute <sup>d)</sup> (%)
		15	16	17 (29)	
11a <sup>e)</sup>	200°C/0.5 h	85	15	–	70
11b <sup>e)</sup>	160°C/2.0 h	100	–	–	75
11c	200°C/1.0 h	90	10	–	70
12c	200°C/1.0 h	30	15	55	80
11d <sup>f)</sup>	200°C/1.5 h	100	–	–	28
12d <sup>f)</sup>	170°C/2.0 h	56	26	18	29
11e	200°C/2.0 h	100	–	–	66
12e	200°C/2.0 h	60	20	20	76
11f <sup>f)</sup>	170°C/1.0 h	100	–	–	30
12f <sup>f)</sup>	170°C/1.0 h	55	25	20	36
12g	200°C/1.0 h	20	40	40	60
11h	200°C/1.0 h	92	8	–	50
12h	200°C/1.0 h	46	46	(8)	54

a) Ca.  $3 \times 10^{-2}$  M in Isooctan. – b) Für vollständigen Umsatz. – c) Relativwerte in %. – d) Durchschnittswerte (nicht optimiert) nach schichtchromatographischer Abtrennung von polymerem Material. – e) Zusätzlich zu 15 – 17 ca. 5 – 10% 18. – f) Die relativ niedrige Ausbeute ist wegen der schlechten Löslichkeit in Isooctan (hohe Lokalkonzentration!) auf eine verstärkte Polymerisation zurückzuführen.

Obwohl eine analysenreine Darstellung der Thermolyseprodukte wegen deren Zersetzungstendenz bei der säulen- bzw. schichtchromatographischen Aufarbeitung nicht gelungen ist, bereitete die Konstitutionsbestimmung an Hand detaillierter <sup>1</sup>H-NMR-Untersuchungen keine Schwierigkeiten (Tab. 3). Für die Interpretation der Spektren war von großem Vorteil, daß bei der Thermolyse der Epoxytriene **11** die *cis*-2,3-Dihydrofurane **15** entweder als einzige Isomere oder als Hauptkomponenten anfallen und daß zudem eine große Anzahl Vergleichswerte ähnlicher Systeme zur Verfügung stehen<sup>8,9,17</sup>). Die Konfigurationszuordnung der Ringzentren C-2/C-3 in **15/16** gründet sich auf den folgenden Kriterien: (1) Der diamagnetische Anisotropieeffekt *cis*-vicinaler Aryl- oder Vinylgruppen manifestiert sich in konsistenter Weise in den Absorptionssignalen von 2-H und 3-H, die in den *cis*-2,3-Dihydrofuranen **15** bei ca. 0.4 bzw. 0.1 – 0.3 ppm niedrigerem Feld erscheinen als in den *trans*-Isomeren **16**. (2) Entsprechend den unterschiedlichen Winkelverhältnissen ist die Kopplungskonstante zwischen 2-H und 3-H bei *cis*-Anordnung stets größer (9.2 – 10.0 Hz) als bei *trans*-Stellung (6.9 – 7.9 Hz)<sup>8)</sup>.

Die *cis/trans*-Beziehung der Isomerenpaare **15a, c – f, h/16a, c – f, h** wurde zudem auf chemischem Wege durch ihre oxidative Überführung in die jeweils identischen, durch ihre physikalischen Daten charakterisierten Furane **19** belegt (vgl. exp. Teil). Als

Tab. 3. <sup>1</sup>H-NMR-Daten der 3-Vinyl-2,3-dihydrofurane **15** und **16**

Dihydro- furan	δ-Werte <sup>a)</sup>										Kopplungskonstanten (Hz)					
	2-H	3-H	4-H	5-H	1-H	2'-H (CH <sub>3</sub> )	Ar	OCH <sub>3</sub>	J <sub>2,3</sub>	J <sub>3,4</sub>	J <sub>3,5</sub>	J <sub>4,5</sub>	J <sub>1,2'</sub>	J <sub>1,3</sub>		
<b>15a</b> <sup>b)</sup>	5.69	4.19	4.90	6.62	6.40		7.6-7.2	3.82/3.62	9.6	2.6		2.8		11.7		
<b>b</b> <sup>b)</sup>	5.78	4.30	4.90	6.74	6.78		7.6-7.3		9.2	2.6	1.6	2.8		10.3		
<b>c</b> <sup>c)</sup>	5.64	3.83	4.95	6.61	6.35	5.66	7.5-7.1	3.55	9.8	2.6	1.8	2.8	15.5	8.6		
<b>d</b> <sup>d)</sup>	5.60	3.74	4.98	6.58	5.37	6.18	7.4-6.9		9.7	2.7	1.9	2.7	15.9	8.4		
<b>e</b> <sup>e)</sup>	5.63	3.9-3.6	5.01	6.59	5.35	6.16	7.5-6.6	3.72	10.0	2.8	2.0	2.8	15.9	8.6		
<b>f</b> <sup>d)</sup>	5.69	3.93	5.01	6.61	5.64	6.25	8.0-7.0		9.9	2.7	1.3	2.7	15.9	8.4		
<b>g</b> <sup>e)</sup>	5.82	4.36	5.02	6.76	5.95	5.04	7.6-7.3		10.0	2.7	1.5	2.7	10.5	10.5		
<b>h</b> <sup>e)</sup>	5.67	4.04	4.93	6.62	6.23	(1.72)	7.4-7.1	3.57	9.5	2.6	1.8	2.6		10.2		
<b>16a</b> <sup>b)</sup>	5.29	3.91	4.86	6.57	7.00		7.6-7.2	3.80/3.60	6.9	2.3	2.3	2.3		10.3		
<b>c</b> <sup>c)</sup>	5.23	3.68	4.88	6.55	6.97	5.84	7.5-7.1	3.75	7.5	2.5	2.0	2.5	15.5	8.0		
<b>d</b> <sup>e)</sup>	5.18	3.65	4.91	6.50	6.21	6.37	7.4-6.9		7.9	2.5	2.5	2.5	16.1	8.2		
<b>e</b> <sup>e)</sup>	5.19	3.9-3.6	4.95	6.53	6.08	6.32	7.5-6.6	3.78	7.8	2.5	2.5	2.5	15.9	8.1		
<b>f</b> <sup>f)</sup>	5.21	3.72	4.93	6.54	7.5-7.2		8.2-7.0		7.5	2.5	2.5	2.5				
<b>g</b> <sup>c)</sup>	5.30	4.18	4.94	6.66	6.55	5.42	7.6-7.3		7.0	2.8	2.0	2.8	11.0	10.0		
<b>h</b> <sup>e)</sup>	5.23	3.89	4.83	6.55	6.78	(1.72)	7.6-7.1	3.77	7.8	2.2	2.2	2.2		10.0		

a) In CDCl<sub>3</sub>. — b) 180 MHz. — c) 250 MHz. — d) 90 MHz. — e) 270 MHz. — f) 360 MHz.

Tab. 4. <sup>1</sup>H-NMR-Daten der 6,7-Dihydrooxepine **17c–g** und des 2,3-Dihydrooxepins **29**

Dihydro- oxepin	δ-Werte <sup>a)</sup>				Kopplungskonstanten (Hz)					
	4-H	5-H	6(6'-)H	7(7'-)H	Ar	OCH <sub>3</sub>	J <sub>4,5</sub>	J <sub>4,6(6')</sub>	J <sub>5,6(6')</sub>	[J <sub>6(6'),7</sub> + J <sub>6(6'),7</sub> ]
<b>17c<sup>b)</sup></b>	6.30	5.91	2.66	4.53	7.6–7.2	3.40	12.0	1.9	4.6	9.2
<b>d<sup>b)</sup></b>	6.08	5.83	2.67	4.50	7.4–6.9		11.8	1.8	4.8	9.6
<b>e<sup>c)</sup></b>	6.07	5.83	2.66	4.66	7.5–6.7	3.73	10.8	1.7	4.7	9.4
<b>f<sup>d)</sup></b>	≈ 6.1	5.94	2.76	4.54	8.0–7.2		11.7	1.6	4.5	9.6
<b>g<sup>d)</sup></b>		6.1–5.9	2.72	4.57	7.8–7.3			1.6	4.5	9.0
<b>29<sup>d)</sup></b>	δ = 7.6–7.1 (Ph), 6.53 (7-H), 6.07 (4-H), 5.82 (5-H), 5.11 (2-H), 5.03 (6-H), 3.5–3.7 (OCH <sub>3</sub> ), 1.3–1.1 (CH <sub>3</sub> )						J <sub>4,5</sub> = 11.0, J <sub>4,6</sub> = 0.8, J <sub>5,6</sub> = 7.9, J <sub>5,7</sub> = 0.6, J <sub>6,7</sub> = 7.1			

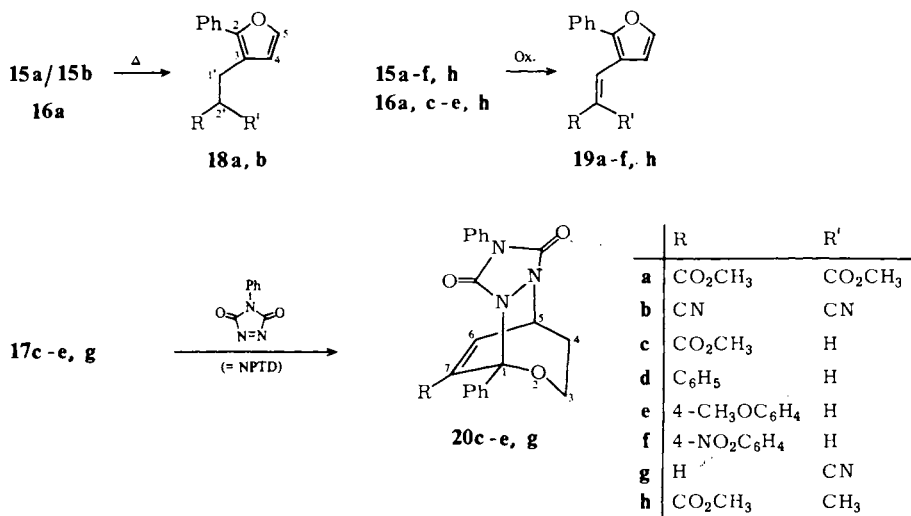
a) In CDCl<sub>3</sub>; Werte den Gemischspektren entnommen. – b) 270 MHz. – c) 360 MHz. – d) 250 MHz.Tab. 5. <sup>1</sup>H-NMR-Daten der Cycloaddukte **20c, d, e, g** und **30**

Addukt	δ-Werte <sup>a)</sup>						Kopplungskonstanten (Hz)										
	3a-H	3b-H	4a-H	4b-H	5-H	6-H	OCH <sub>3</sub>	Ar-H	J <sub>3a,3b</sub>	J <sub>3a,4a</sub>	J <sub>3a,4b</sub>	J <sub>3b,4a</sub>	J <sub>3b,4b</sub>	J <sub>4a,4b</sub>	J <sub>4b,5</sub>	J <sub>5,6</sub>	
<b>20c<sup>b)</sup></b>	4.14	3.70	2.21	2.07	5.27	7.27	3.40	7.5–7.3	13.0	5.5	0.5	12.5	3.8	15.3	0.5	6.1	7.0
<b>d<sup>c)</sup></b>	4.21	3.91	2.22	2.10	5.27	6.65		7.5–6.9	12.0	5.5	1	11.5	4.5	15.0	1	5.5	7.0
<b>e<sup>b)</sup></b>	4.21	3.89	2.22	2.11	5.25	6.60	3.69	6.87/6.60	12.5	5.5	1	12.5	4.0	15.1	0.9	5.5	7.1
<b>g<sup>d)</sup></b>	4.26	3.80	2.27	2.17	5.39	7.58		7.8–7.4	13.0	5.5	1.5	11.5	4.8	15.8	1.2	5.5	7.0
<b>30<sup>d)</sup></b>	δ = 7.7–7.1 (Ar-H), 6.83 (6-H), 6.55 (7-H), 6.41 (1-H) 5.07 (5-H), 4.50 (3-H), 3.49 (OCH <sub>3</sub> ), 1.32 (CH <sub>3</sub> )							J <sub>1,6</sub> = 1.2, J <sub>1,7</sub> = 6.0, J <sub>5,6</sub> = 6.7, J <sub>5,7</sub> = 0.8, J <sub>6,7</sub> = 8.9									

a) CDCl<sub>3</sub>. – b) 360 MHz. – c) 270 MHz. – d) 250 MHz.



besonders oxidationsempfindlich erwies sich das Dinitril **15b**, das schon beim Versuch der Chromatographie an SiO<sub>2</sub> oder Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> unter spontaner Gelbfärbung zu ca. 15% in das Furan **19b** übergeht (der Rest besteht aus nicht-identifizierten Zersetzungsprodukten); in Gegenwart von Chloranil verläuft die Dehydrierung praktisch quantitativ.



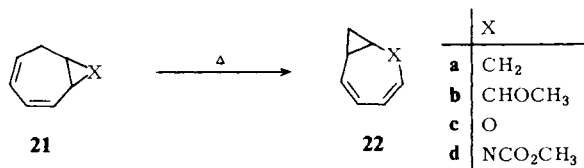
Trotz ihrer zumeist niedrigen Konzentration in den Thermolysegemischen konnten auch die Dihydrooxepine **17** <sup>1</sup>H-NMR-spektrometrisch einwandfrei identifiziert werden (Tab. 4). Die in allen Fällen sehr ähnlichen chemischen Verschiebungen und Kopplungsparameter sind in vollem Einklang mit den strukturellen Gegebenheiten.

Zur weiteren Konstitutionssicherung der Siebenringprodukte dienten die Diels-Alder-Addukte **20**, die bei der Umsetzung der Thermolysegemische von **12c-e, g** mit *N*-Phenyltriazolindion (NPTD) in praktisch quantitativer Ausbeute entstehen (nur das 4-nitrophenylsubstituierte Dihydrooxepin **17f** reagiert mit NPTD zu einem komplexen Produktgemisch, aus dem die Isolierung des (instabilen?) Addukts **20f** nicht gelang). Die Protonenresonanz-Daten der kristallisiert anfallenden Cycloaddukte, die sich innerhalb der Reihe **c, d, e, g** nur unwesentlich unterscheiden, belegen zweifelsfrei die Struktur **20** (vgl. Tab. 5).

### Diskussion der Ringerweiterungsreaktionen

Das wichtigste Ergebnis unserer Untersuchungen mit den Epoxytrienen **11/12** ist der Befund, daß ausgehend von Derivaten mit 3(*Z*)-Konfiguration des Butadien-Teils nicht nur wie im Falle der 3(*E*)-Isomeren Dihydrofurane gebildet werden, sondern auch Dihydrooxepine! Derartige Ringerweiterungen unter Bildung von siebengliedrigen Ringen sind bislang nur für solche Butadienyl-(hetero)cyclopropane beobachtet worden, in denen Dreiring und Dien-Einheit Teil eines Ringes sind: Ausführlich studiert wurde die Umwandlung **21** → **22** für das System **a** (X = CH<sub>2</sub>)<sup>18</sup> und **b** (X = CHOCH<sub>3</sub>)<sup>19</sup> sowie für ein durch Überbrückung geometrisch fixiertes Derivat<sup>20</sup>. Im Falle der Oxa- bzw.

Azaverbindungen **21c/21d** konnte nur indirekt an Hand der Folgeprodukte auf eine einleitende Isomerisierung zu **22** geschlossen werden<sup>21,22</sup>. Bezüglich der relativen Reaktivität der cyclischen Homotriene **21** ist von Interesse, daß – ähnlich wie in vergleichbaren Fällen<sup>23</sup> – das Aziridin **21d** die Umwandlung schon bei ca. 25 °C eingeht<sup>22</sup>, während die Derivate **a** und **b** eine Temperatur von ca. 110 °C benötigen<sup>19,20</sup> und das Oxiran **21c** erst oberhalb 200 °C reagiert<sup>21</sup>. Hinweise für einen einstufigen Verlauf der Isomerisierung **21** → **22** liegen allerdings nur für **21a** und **b** vor<sup>18,19</sup>.



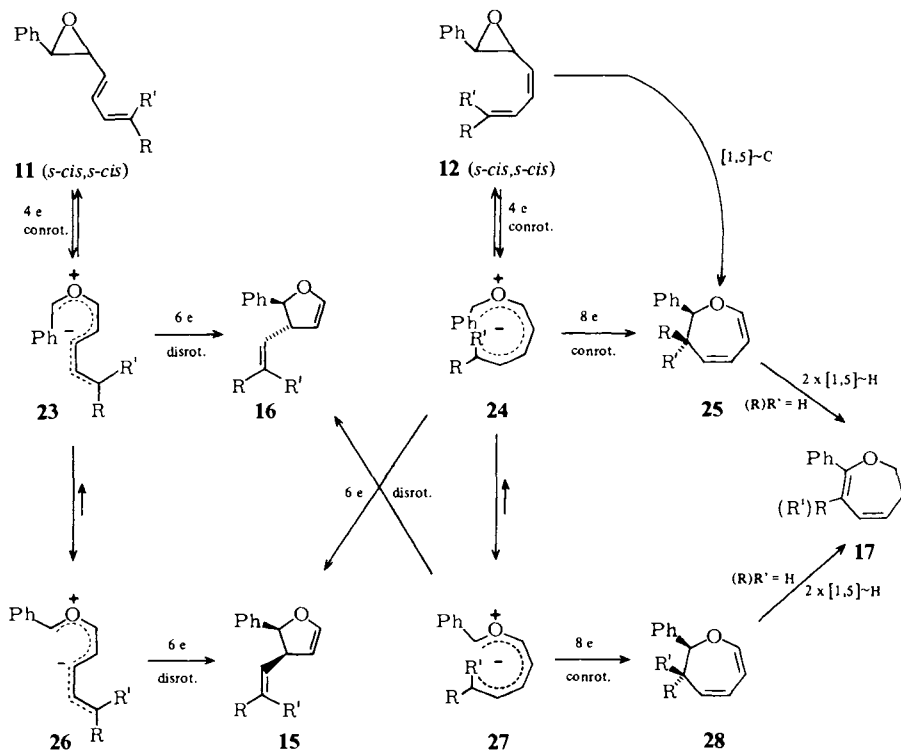
In Analogie zu der an einer Vielzahl von Beispielen ausführlich untersuchten Ringerweiterung von Vinyloxiranen<sup>8,9</sup> ist für die Bildung der 3-Vinyl-2,3-dihydrofurane **15/16** und – aus Gründen der Plausibilität – ebenso für die der Dihydrooxepine **17** eine C/C-Ringspaltung zu dipolaren Zwischenstufen als Primärschritt anzunehmen<sup>24</sup>. Zur besseren Übersichtlichkeit enthält der in Schema 3 vorgeschlagene Reaktionsmechanismus nur jeweils das aus der *s-cis*, *s-cis*-Konformation der Epoxytriene durch conrotatorische Ringöffnung<sup>3</sup> entstehende Carbonyl-Ylid **23** bzw. **24**, von denen ausgehend das experimentelle Ergebnis befriedigend gedeutet werden kann. Die Befunde mit den 3(*E*)-Butadienyloxiranen **11** entsprechen insofern dem thermischen Verhalten von einfachen Vinyloxiranen, als ausschließlich oder zumindest überwiegend *cis*-2,3-Dihydrofurane (**15**) gebildet werden. Die überraschend hohe Stereoselektivität hierbei ist darauf zurückzuführen, daß der Ringschluß **23** → **16** deutlich langsamer ist als die unter C/O-Rotation verlaufende Isomerisierung zu **26**, bei der die aus sterischen Gründen besonders konfigurationsinstabile *endo*-Phenylgruppe in die *exo*-Position übergeht<sup>3,8</sup>. Im Einklang mit zahlreichen anderen 6e-Systemen verläuft die anschließende Cyclisierung (zu **15**) in disrotatorischem Sinne<sup>26</sup>.

Bei der Thermolyse der 3(*Z*)-Epoxytriene **12** werden neben den Siebenringprodukten **17** ebenfalls 3-Vinyldihydrofurane gebildet, wobei – wenn auch in schwächerem Maße – wiederum das *cis*-Isomere **15** überwiegt (Ausnahme: **12g**; vgl. Tab. 2). Dieses Resultat widerspricht den für die Umwandlung **11** → **15** angeführten Argumenten, da in diesem Fall über eine Sequenz **12** → **24** → **27** → **16** bevorzugt das *trans*-Dihydrofuran entstehen sollte. Mögliche Erklärungen für das abweichende Verhalten von **12** wären: (1) Die Cyclisierung von **27** erfolgt nicht stereospezifisch. (2) Der Ringschluß **24** → **15** ist vergleichbar rasch wie die C/O-Rotation **24** → **27**. (3) **24** und/oder **27** (bzw. Zwischenstufen, die aus einer anderen Konformation von **12** entstanden sind) gehen teilweise unter C/C-Rotation in Ylide **23** bzw. **26** über, welche anschließend zu **15** reagieren.

Zum 3. Punkt ist anzumerken, daß C/C-Rotationen in delokalisierten Carbonyl-Yliden (ebenso wie in Allyl-/Pentadienyl-Anionen)<sup>30</sup> eine relativ hohe Aktivierungsenergie erfordern<sup>31</sup>. Damit erklären wir u. a. den Befund, daß ausgehend von **11** in kei-

nem Falle Dihydrooxepine gebildet werden, denn dazu müßte mindestens eine C/C-Drehung im Sinne **23**  $\rightarrow$  **24** oder **26**  $\rightarrow$  **27** stattfinden. Allerdings ist deshalb a priori der umgekehrte Weg (**24**  $\rightarrow$  **23** bzw. **27**  $\rightarrow$  **26**) nicht auszuschließen, da mit einer solchen Isomerisierung eine beträchtliche Reduzierung der sterischen Spannung verbunden wäre und mithin die Rotationsbarriere hier kleiner sein könnte.

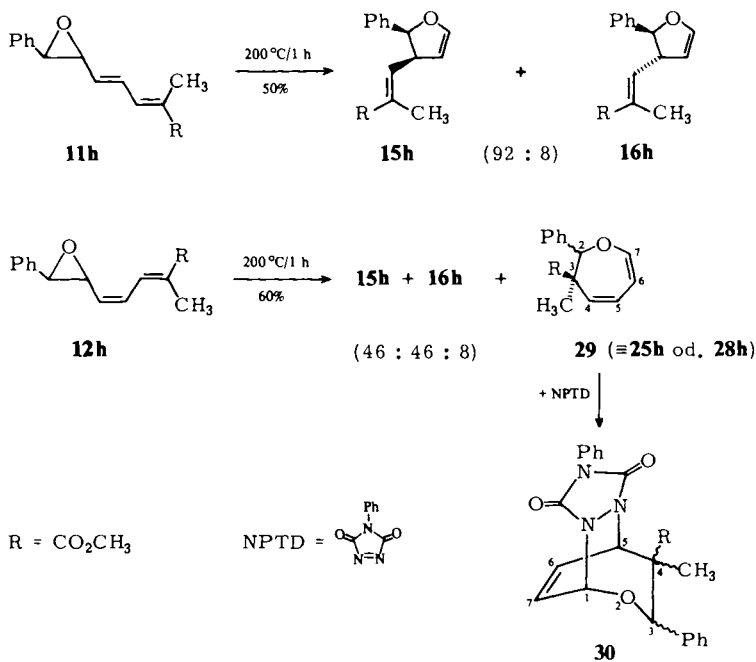
Schema 3



Für die Entstehung der Dihydrooxepine **17** aus den 3(*Z*)-Epoxytrienen **12** dürften die *syn*-konfigurierten Dipole **24** und/oder **27** Zwischenstufen sein, die zunächst zu den Siebenringen **25** bzw. **28** cyclisieren. Analoge Ringschlußreaktionen von isoelektronischen Heptatrienyl-Anionen, bei denen die Bildung von Siebenringen gegenüber der von Fünfringen klar dominiert, sind ausführlich untersucht worden<sup>32</sup>). Informationen über den stereochemischen Verlauf von 8e-Cyclisierungen liegen allerdings nur im Falle der Isomerisierung Octatetraen  $\rightarrow$  Cyclooctatrien vor, die im Einklang mit den Regeln der Orbitalsymmetrie konrotatorisch erfolgt<sup>33</sup>). Im vorliegenden Falle kann eine Entscheidung zwischen den beiden Möglichkeiten nicht getroffen werden, weil die Konfiguration der Ringschlußzentren in **25/28** wegen der unter den Reaktionsbedingungen raschen Isomerisierung zu **17** (zweifache [1,5]-H-Wanderung) unbekannt ist. Aus dem gleichen Grund ist auch keine Aussage darüber möglich, ob als Alternativmechanismus

der Dihydrooxepin-Bildung eine direkte [1,5]-C-Verschiebung **12** → **25** in Frage kommt. Da sich die Umwandlungstemperaturen für die Isomerenpaare **11/12** praktisch nicht unterscheiden, halten wir jedoch einen solchen Prozeß für wenig wahrscheinlich; d. h. in beiden Fällen sollte die Reaktion mit der Bildung von Carbonyl-Ylid-Zwischenstufen eingeleitet werden.

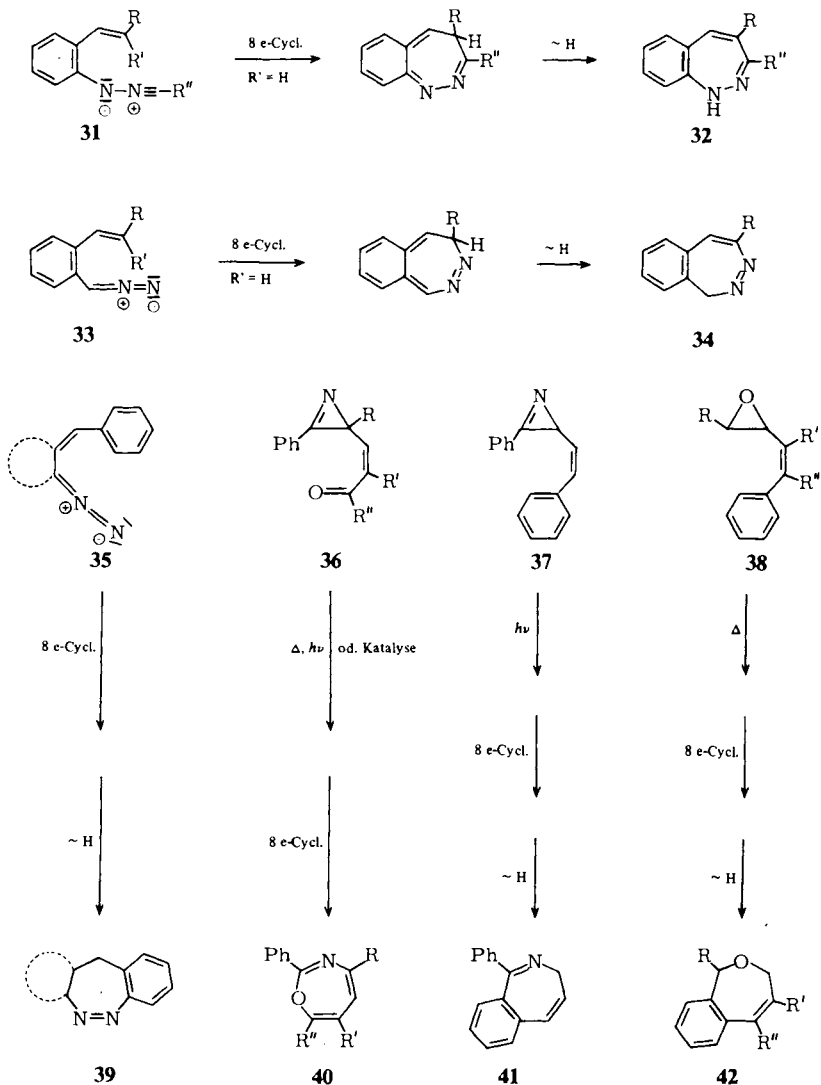
Eine Klärung der Frage, ob **25** und/oder **28** direktes Cyclisierungsprodukt ist, erhoffen wir aus Thermolyseexperimenten mit den terminal disubstituierten Epoxytrien **11h/12h**, die in erwarteter Weise reagieren: Während **11h** die beiden Diastereomeren **15h** und **16h** im Verhältnis 92:8 liefert, erhält man beim Erhitzen des 3(*Z*)-Isomeren **12h** neben den Dihydrofuranen **15h/16h** – in allerdings nur geringer Menge – das 2,3-Dihydrooxepin **29** (≡ **25h** oder **28h**), in dem eine Doppelbindungsverschiebung nicht mehr möglich ist. Leider ist es jedoch bislang weder für **29** noch für das daraus hergestellte Cycloaddukt **30** gelungen, die relative Anordnung der Reste an C-2 und C-3 eindeutig zu bestimmen<sup>34</sup>).



Auf Grund der Tatsache, daß die 1,7-Cyclisierung nur zu einem der möglichen Stereoisomeren führt, kann lediglich vermutet werden, daß es sich bei **29** um dasjenige Produkt handelt, das aus der sterisch günstigeren Vorstufe **27** entstanden ist (also **29** ≡ **28**). Daß der Einfluß sterischer Faktoren nicht unwesentlich ist, geht aus der für **12h** (R' = CH<sub>3</sub>) im Vergleich zu **12c** (R' = H) sehr viel geringeren Ausbeute an Siebenring-Isomeren hervor (vgl. Tab. 2). Offensichtlich wird durch die *endo*-ständige Methylgruppe entweder schon die Bildung der *syn*-Dipole **24/27** in signifikanter Weise be-

nachteiligt oder der Ringschluß zu **25/28** wegen zu starker Verdrillung des  $\pi$ -Systems erschwert (vgl. Schema 3).

Die hohe Empfindlichkeit von 8e-Cyclisierungsreaktionen gegenüber sterischen Einflüssen zeigt sich auch im Falle der Nitrilimine **31** und der Diazoverbindungen **33**: Während die Derivate mit  $R' = H$  in guten Ausbeuten zu den Benzodiazepinen **32**<sup>35</sup> bzw. **34**<sup>36</sup> cyclisieren, reagieren die entsprechenden Vorstufen mit  $R' \neq H$  (also z. B.  $R' = Ph, CH_3$ ) entweder als 1,1-Dipole (**31**)<sup>35</sup> oder nach Abspaltung von Stickstoff als Carbene (**33**)<sup>36</sup>. Es ist bemerkenswert, daß im Gegensatz dazu 6e-Ringschlußreaktionen von 1,5-Dipolen weit weniger durch sterische Hinderung beeinträchtigt werden<sup>8,29,36</sup>.



Das unterschiedliche Reaktionsergebnis bei der Thermolyse der Stereoisomeren **11** und **12** macht deutlich, daß für die Ringerweiterung von Butadienyloxiranen zu Dihydrooxepinen die Geometrie der Ausgangsverbindungen eine entscheidende Rolle spielt<sup>37)</sup>. Im Einklang damit kommt der *cis*-Konfiguration der zentralen C = C-Bindung in den Diazoverbindungen des Typs **35**<sup>40)</sup>, in den Azirinen **36**<sup>41,42)</sup> und **37**<sup>43)</sup> sowie in Styryloxiranen der allgemeinen Struktur **38**<sup>25,44)</sup> essentielle Bedeutung für die jeweiligen 1,7-Cyclisierungsprozesse zu (vgl. auch **21** → **22**).

Für erste Untersuchungen mit dem Butadienyloxiran **11c** sind wir Fräulein G. König zu Dank verpflichtet. – Die Hochfeld-<sup>1</sup>H-NMR-Spektren verdanken wir der freundlichen Mithilfe von Herrn Prof. Dr. H. Fritz und Herrn Dr. D. Hunkler. – Diese Arbeit wurde durch die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* und den *Fonds der Chemischen Industrie* großzügig unterstützt.

## Experimenteller Teil

Schmp. (unkorr.): Apparat Tottoli (Fa. Büchi) und Monoscop 1V (Fa. Bock). – IR-Spektren: Perkin Elmer PE 125, Perkin Elmer 457 Infracord. – UV-Spektren: Zeiss RPQ 20 H/C und DMR 21. – NMR-Spektren: Varian A 60 D, Varian EM 390, Bruker HX 180, Bruker WM 250, Bruker WM 270, Bruker HX 360 (alle  $\delta$ -Werte der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren sind auf Tetramethylsilan als internen Standard bezogen). – Massenspektren: Atlas CH-4, Varian MAT SW 1-B (Ionisierungsenergien 70 eV). – Säulenchromatographie: SiO<sub>2</sub> 0.05–0.20 mm (Woelm), 0.063–0.20 mm (Macherey & Nagel); Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Woelm 200 (neutral). – Präparative Schichtchromatographie (präp. DC): SiO<sub>2</sub> P/UV<sub>254</sub> (Macherey & Nagel), 20 × 20 × 0.2 cm.

### Synthese der Butadienyloxirane **11/12**

#### *[(E,E)-3-(3-Phenyl-2-oxiranyl)propenyliden]propandisäure-dimethylester (11a)*

1) *[(E,E,E)-5-Phenyl-2,4-pentadienyliden]propandisäure-dimethylester (10a)*: Dem Gemisch aus 15.8 g (100 mmol) 5-Phenyl-2,4-pentadienal<sup>45)</sup> und 32.5 g (250 mmol) Malonsäure-dimethylester werden bei 0°C unter Rühren 10 Tropfen Piperidin zugefügt. Nach 7 d Stehenlassen bei Raumtemp. ergibt die säulenchromatographische Aufarbeitung (SiO<sub>2</sub>, 56 × 4.3 cm, Toluol/Essigester 10:1) ein öliges Rohprodukt, das in Ether/Petrolether aufgenommen wird. Bei –20°C kristallisieren lange, gelbe Nadeln aus; Ausb. 10.8 g (40%), Schmp. 101°C (Ethanol). – IR (KBr): 3040, 3000, 2980, 1725, 1710, 1600, 1590, 1520, 1490, 1440, 1380, 1340, 1300, 1250, 1200, 1140, 1060, 1000, 990, 760, 690 cm<sup>-1</sup>. – UV (Acetonitril):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) = 360 (45 800), 248 nm (11 400). – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>, 60 MHz):  $\delta$  = 7.5–7.2 (m, Ph, 1'-H), 7.0–6.7 (m, 2', 3', 4', 5'-H), 3.82 und 3.74 (jeweils s, OCH<sub>3</sub>).

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub> (272.3) Ber. C 70.57 H 5.92 Gef. C 70.71 H 6.04

2) **11a**: Zu dem Gemisch aus 4.8 g (18 mmol) **10a** und 22 g Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (als Puffer) in 300 ml Methylenchlorid wird bei Raumtemp. eine frisch bereitete Lösung von 2.34 g (18 mmol) Trifluorperessigsäure in 10 ml Methylenchlorid getropft und der Fortgang der Epoxidierung sodann dünnenschichtchromatographisch verfolgt. Nach jeweils 12 h werden weitere 0.5 Moläquiv. Trifluorperessigsäure und Puffersalz zugefügt. Nach 2 d (ca. 95% Umsatz) wird säulenchromatographisch aufgearbeitet (SiO<sub>2</sub>, 56 × 4.3 cm, Ether/Petrolether 1:1). Man erhält als identifizierte Produkte 200 mg **10a** und 2.30 g (47%) des gewünschten Epoxids **11a**, Schmp. 42°C (Petrolether). – IR (KBr): 2980, 1725, 1630, 1440, 1270, 1250, 1220, 1170, 1060, 990, 890, 840, 760, 700 cm<sup>-1</sup>. – UV (Acetonitril):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) = 282 nm (27 100). – <sup>1</sup>H-NMR: Tab. 1.

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub> (288.3) Ber. C 66.66 H 5.59 Gef. C 66.51 H 5.74

*[(E,E)-3-(3-Phenyl-2-oxiranyl)propenyliden]propandinitril (11b)*

1) *[(E,E,E)-5-Phenyl-2,4-pentadienyliden]propandinitril (10b)*: Die Lösung aus 12.7 g (76 mmol) 5-Phenyl-2,4-pentadienal<sup>45)</sup> und 5.2 g (76 mmol) Malononitril in 20 ml wasserfreiem Ethanol wird mit 10 Tropfen einer 3proz. Lösung von Natriumethylat in Ethanol versetzt. Nach 4 d bei Raumtemp. haben sich 7.0 g (45%) **10b** als orangefarbene Kristalle abgeschieden. Schmp. 148 °C (Ethanol). – IR (KBr): 3020, 2220, 1600, 1580, 1530, 1450, 1245, 1180, 1165, 1000, 895, 750, 680, 600  $\text{cm}^{-1}$ . – UV (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 392 (46 500), 264 nm (3 930). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 60 MHz):  $\delta$  = 7.7–7.2 (m, Ph, 1'-H), 7.1–6.9 (m, 2', 3', 4', 5'-H).

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub> (206.2) Ber. C 81.53 H 4.85 N 13.58 Gef. C 81.25 H 4.62 N 13.54

2) **11b**: Zu dem Gemisch aus 8.0 g (39 mmol) **10b** und 48 g Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> in 400 ml Methylenchlorid wird bei Raumtemp. langsam eine frisch bereitete Lösung von 5.0 g (39 mmol) Trifluorperessigsäure in 10 ml Methylenchlorid getropft. Man läßt bei Raumtemp. rühren und fügt nach jeweils 12 h weitere 0.5 Moläquiv. frischer Trifluorperessigsäure und Puffersalz hinzu. Nach 6 d (ca. 90% Umsatz) wird säulenchromatographisch aufgearbeitet (SiO<sub>2</sub>, 56 × 4.3 cm, Toluol/Essigester 10:1). Man erhält als identifizierte Produkte 520 mg **10b** und 2.39 g (44%) des Epoxids **11b**, Schmp. 108 °C (Methanol). – IR (KBr): 3040, 2230, 1620, 1560, 1500, 1460, 1180, 1130, 1100, 980, 880, 830, 760, 700, 620, 610  $\text{cm}^{-1}$ . – UV (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 303 nm (28 900). – <sup>1</sup>H-NMR: Tab. 1.

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O (222.2) Ber. C 75.65 H 4.54 N 12.61 Gef. C 75.17 H 4.39 N 12.46

*5-(3-Phenyl-2-oxiranyl)-2(E),4(E und Z)-pentadiensäure-methylester (11c und 12c)*: Das Gemisch aus 22.0 g (50 mmol) aus Triphenylphosphan und 4-Bromcrotonsäure-methylester hergestelltem Phosphoniumsalz<sup>46)</sup> in 200 ml *tert*-Butylalkohol wird unter kräftigem Rühren bei 30 °C mit 32 ml einer gesättigten Lösung von Kalium-*tert*-butylat in *tert*-Butylalkohol versetzt. Nach 30 min tropft man 7.4 g (50 mmol) Epoxyzimtaldehyd<sup>47)</sup> hinein, läßt weitere 10 min rühren und setzt dann 200 ml Petrolether (40–60 °C) hinzu. Die organische Phase wird mit verd. Salzsäure sowie Wasser gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach säulenchromatographischer Abtrennung von höhermolekularem Material (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 30 × 5 cm, Cyclohexan/Ether 1:1) nimmt man das Rohgemisch in Methanol auf. Bei –20 °C scheiden sich 650 mg **11c** als farblose Kristalle ab. Die Mutterlauge wird i. Vak. eingeengt, der Rückstand in warmem Petrolether/Ether gelöst und anschließend bei –20 °C gehalten. Nach 24 h werden weitere 110 mg **11c** kristallisiert isoliert. Säulenchromatographie des Mutterlaugenrückstandes (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 30 × 3 cm, Cyclohexan/Ether 1:1) liefert ca. 550 mg eines Gemisches, das laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zu ca. 90% aus **12c** besteht. Eine weitergehende Reinigung dieses Isomeren (<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum vgl. Tab. 1) gelang weder durch wiederholte Chromatographie noch durch Kristallisation. Ausb. an **11c** 760 mg (33%), an **12c** ca. 500 mg (ca. 22%). Eine alternative Darstellungsmöglichkeit für **11c** besteht in der selektiven Epoxidierung des bekannten Triens **10c**; die Ausb. an **11c** beträgt hierbei ca. 50%<sup>15)</sup>.

**11c**: Schmp. 106 °C (Methanol). – IR (KBr): 3010, 2980, 2960, 1705, 1640, 1615, 1440, 1335, 1230, 1145, 1020, 870, 755, 700  $\text{cm}^{-1}$ . – UV (Ethanol):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 270 nm (35 200). – <sup>1</sup>H-NMR: Tab. 1.

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> (230.2) Ber. C 73.03 H 6.13 Gef. C 72.86 H 6.22

*2-Phenyl-3-[4-phenyl-1(E und Z),3(E)-butadienyl]oxiran (11d und 12d)*: Die Suspension aus 480 mg (20 mmol) Natriumhydrid und 9.16 g (20 mmol) des aus Cinnamylbromid und Triphenylphosphan hergestellten Phosphoniumbromids<sup>48)</sup> in 400 ml wasserfreiem Benzol wird unter Stickstoff 2 h bei Raumtemp. intensiv gerührt. Man fügt 2.96 g (20 mmol) *trans*-Epoxyzimtaldehyd<sup>47)</sup> hinzu (momentane Entfärbung der gelben Lösung), läßt noch 1 min rühren und versetzt anschließend mit 100 ml Methanol und 100 ml Wasser. Die Lösung wird mit 400 ml Petrolether extrahiert und die organische Phase sechsmal mit je 100 ml Wasser und 100 ml Methanol gewaschen. Nach

Trocknen über  $MgSO_4$  und Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. nimmt man in Ether auf. Bei  $-20^\circ C$  kristallisiert ein Gemisch der Isomeren **11d** und **12d** aus. Auf Grund der unterschiedlichen Form der Kristalle (**11d** rundliche Kristalle, **12d** lange Nadeln) lassen sich jeweils einige isomerenreine Kristalle gewinnen, die als Impfkristalle für die weitere Trennung durch Kristallisation dienen. Gesamtausbeute 2.58 g (52%) **11d** und **12d** (Verhältnis 0.74:1).

**11d**: Schmp.  $92^\circ C$  (Ether). – IR (KBr): 3025, 1600, 1490, 1445, 990, 940, 865, 830, 800, 750, 740, 610,  $540\text{ cm}^{-1}$ . – UV (Ethanol):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 315 (19100, sh), 302 (32900, sh), 292 (35700), 284 (33600, sh), 237 (12900, sh), 229 (17300), 223 nm (16900). –  $^1H$ -NMR: Tab. 1.

**12d**: Schmp.  $71^\circ C$  (Ether). – IR (KBr): 3025, 1600, 1480, 1450, 1440, 1180, 1120, 1060, 985, 940, 865, 830, 800, 750, 740, 730, 690, 610,  $540\text{ cm}^{-1}$ . – UV (Ethanol):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 316 (16800, sh), 302 (31500, sh), 292 (34600), 283 (30600, sh), 238 (15400, sh), 229 (2200), 223 nm (21300, sh). –  $^1H$ -NMR: Tab. 1.

$C_{18}H_{16}O$  (248.3) Ber. C 87.06 H 6.50 **11d**: Gef. C 86.41 H 6.00  
**12d**: Gef. C 87.10 H 6.32

### 2-[4-(4-Methoxyphenyl)-1(E und Z),3(E)-butadienyl]-3-phenyloxiran (**11e** und **12e**)

1) *4-Methoxyzimtsäure-ethylester*: Zu der gut gerührten Suspension von 24.0 g (1.0 mol) NaH in 1 l Benzol tropft man bei  $0^\circ C$  212.0 g (1.0 mol) Phosphonoessigsäure-triethylester. Man läßt noch 2 h bei Raumtemp. rühren und fügt dann 136.0 g (1.0 mol) 4-Methoxybenzaldehyd hinzu. Nach 6 h wird mit 400 ml Wasser versetzt, die organische Phase zweimal mit jeweils 200 ml Wasser gewaschen, über  $MgSO_4$  getrocknet und sodann das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Nach Umkristallisieren des Rohprodukts aus Ether erhält man 151 g (79%) des gewünschten Esters. Schmp.  $48^\circ C$ <sup>49</sup>).

2) *4-Methoxyzimtalkohol*: In eine Eis/Kochsalz-gekühlte Suspension aus 10.0 g (62 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 500 ml Ether werden unter intensivem Rühren 100 g (52 mmol) 4-Methoxyzimtsäure-ethylester in 100 ml Ether getropft. Nach 1 h wird die Reaktionslösung auf Raumtemp. erwärmt und das restliche Hydrid mit Methanol zerstört. Anschließend erfolgt Zugabe von halbkonz. Salzsäure, bis die Reaktionslösung pH 5 aufweist. Nach Zugabe von 300 ml Wasser wird die etherische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase sechsmal mit je 100 ml Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte werden über  $MgSO_4$  getrocknet, das Lösungsmittel wird i. Vak. abdestilliert und der Rückstand aus Ether umkristallisiert. Ausb. 69 g (82%), Schmp.  $72^\circ C$  (Lit.<sup>50</sup>)  $73^\circ C$ ).

3) *1-(3-Brom-1-propenyl)-4-methoxybenzol (14e)*: Zu einer Lösung von 7.6 g (46 mmol) 4-Methoxyzimtalkohol in 100 ml Ether wird unter intensivem Rühren bei Raumtemp. 10.0 g einer Lösung von 40proz. HBr in Eisessig getropft. Nach 15 min fügt man 100 ml Ether und 100 ml Wasser hinzu, trennt die etherische Phase ab und wäscht viermal mit je 50 ml Wasser. Nach Extraktion der restlichen Säure mit 100 ml gesättigter wäßriger  $NaHCO_3$ -Lösung und Trocknen der organischen Phase über  $MgSO_4$  wird das Lösungsmittel bei  $20^\circ C$  i. Vak. entfernt. Die Badtemp. darf nicht höher gewählt werden, da das Bromid sich sehr schnell zersetzt. Nach  $^1H$ -NMR-spektroskopischer Analyse besteht das Rohprodukt zu etwa 80% aus **14e**. Zur Darstellung des Phosphoniumsalzes wird das Rohprodukt direkt verwendet.

4) *[3-(4-Methoxyphenyl)-2-propenyl]triphenylphosphoniumbromid*: 6.5 g des unter 3) erhaltenen Rohprodukts, welches zu etwa 5.2 g (23 mmol) aus **14e** besteht, und 6.0 g (23 mmol) Triphenylphosphan werden in 200 ml Benzol gelöst und 16 h bei Raumtemp. gerührt. Der Niederschlag wird abgesaugt und zweimal mit je 50 ml Benzol gewaschen. Ausb. 9.97 g (89%) Phosphoniumbromid.



5) **11e** und **12e**: Eine Suspension aus 7.5 g (15 mmol) des unter 4) hergestellten Phosphoniumsalzes und 360 mg (15 mmol) NaH in 300 ml wasserfreiem Benzol wird 3 h unter Stickstoffatmosphäre intensiv gerührt. Nach Zugabe von 3.25 g (15 mmol) Epoxyzimtaldehyd<sup>47)</sup> läßt man 15 min rühren, versetzt mit je 15 ml Wasser und Methanol sowie 250 ml Petrolether, wäscht die organische Phase dreimal mit je 50 ml Wasser und Methanol und trocknet über MgSO<sub>4</sub>. Der i. Vak. vom Lösungsmittel befreite Rückstand wird in Ether/Methylenchlorid aufgenommen. Bei -20 °C scheidet sich zunächst das Isomere **11e**, nach längerem Stehenlassen der Mutterlauge (ca. 3 Wochen) das Isomere **12e** kristallin ab. Gesamtausb. 3.50 g (84%) **11e** und **12e** im Verhältnis 1:1.2.

**11e**: Schmp. 131 °C (Ether). – IR (KBr): 3000, 1600, 1510, 1250, 1180, 1035, 990, 865, 770, 695 cm<sup>-1</sup>. – UV (Ethanol):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) = 360 (9100), 330 (22100, sh), 315 (31600, sh), 303 (36200), 240 (12000, sh), 231 nm (16100). – <sup>1</sup>H-NMR: Tab. 1.

**12e**: Schmp. 106 °C (Ether/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). – IR (KBr): 3035, 1600, 1510, 1460, 1305, 1250, 1170, 1030, 990, 950, 870, 840, 820, 800, 760, 750, 700 cm<sup>-1</sup>. – UV (Ethanol):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) = 330 (19700, sh), 317 (30000, sh), 303 (35700), 291 (29900, sh), 231 (18600), 219 nm (17000, sh). – <sup>1</sup>H-NMR: Tab. 1.

C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> (278.4) Ber. C 81.98 H 6.52 **11e**: Gef. C 81.98 H 6.24  
**12e**: Gef. C 81.89 H 6.29

#### 2-[4-(4-Nitrophenyl)-1(E und Z),3(E)-butadienyl]-3-phenyloxiran (**11f** und **12f**)

1) *1-Nitro-4-(1-propenyl)benzol*: Eine Suspension aus 1.5 g (60 mmol) Natriumhydrid in 600 ml wasserfreiem Benzol wird unter Stickstoff mit 27.6 g (60 mmol) (4-Nitrobenzyl)triphenylphosphoniumbromid, dargestellt aus 4-Nitrobenzylbromid und Triphenylphosphan, versetzt und 18 h bei 25 °C gerührt. Zur dunkelroten Lösung des Ylids werden 13.5 g (300 mmol) frisch destillierter Acetaldehyd in 20 ml wasserfreiem Benzol gegeben, und die Lösung wird weitere 6 h gerührt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abdestilliert und das Rohprodukt säulenchromatographisch abgetrennt (SiO<sub>2</sub>, 56 × 4.2 cm, Toluol/Essigester 10:1). Die erste Fraktion enthält 7.07 g nur leicht verunreinigtes Produkt. Aus Petrolether scheiden sich bei -20 °C 5.4 g (55%) des Benzolderivats kristallin ab, Schmp. 92 °C (Lit.<sup>51)</sup> 94–95 °C).

2) *1-(3-Brom-1-propenyl)-4-nitrobenzol* (**14f**): 5.4 g (35 mmol) 1-Nitro-4-(1-propenyl)benzol und 7.12 g (40 mmol) *N*-Bromsuccinimid werden in 150 ml Tetrachlormethan mit einer 500-W-Glühbirne 12 h bestrahlt. Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches wird filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Säulenchromatographie des Reaktionsgemisches (SiO<sub>2</sub>, 56 × 4.3 cm, Toluol/Essigester 1:1) liefert als 1. Fraktion 0.5 g Ausgangsprodukt und als 2. Fraktion 4.1 g (48%) **14f**, das aus Ethanol kristallisiert, Schmp. 60 °C (Lit.<sup>52)</sup> 58–62 °C).

3) *[3-(4-Nitrophenyl)-2-propenyl]triphenylphosphoniumbromid*: Zu der 4 h bei Raumtemp. gerührten Lösung von 3.6 g (15 mmol) **14f** und 3.93 g (15 mmol) Triphenylphosphan in 100 ml Chloroform fügt man 150 ml Ether. Der kristallisierte Niederschlag wird sodann abgesaugt und zweimal mit je 100 ml Ether gewaschen. Ausb. 6.9 g (92%).

4) **11f** und **12f**: Eine Suspension von 240 mg (10 mmol) NaH in 150 ml wasserfreiem Benzol wird unter Stickstoff bei Raumtemp. mit 5.03 g (10 mmol) des unter 3) hergestellten Phosphoniumbromids versetzt und 3 h intensiv gerührt. Nach Zugabe von 1.48 g (10 mmol) Epoxyzimtaldehyd<sup>47)</sup> wird noch 1 h gerührt und das Reaktionsgemisch anschließend mit 30 ml Methanol und 30 ml Wasser versetzt. Nach Extraktion mit 150 ml Petrolether wird die organische Phase dreimal mit je 30 ml Methanol und Wasser gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert und der Rückstand in Ether aufgenommen. Bei -20 °C scheidet sich ein Gemisch aus **11f** und **12f** ab. Durch manuelle Abtrennung werden einige Impfkristalle gewonnen (**11f** sternförmig; **12f** kugelförmig), mit deren Hilfe eine quantitative Auftrennung der beiden

Isomeren durch fraktionierte Kristallisation aus Ether gelingt. Gesamtausb. 2.20 g (75%) **11f** und **12f** im Verhältnis 0.7:1.

**11f**: Schmp. 128 °C (Ether). – IR (KBr): 3025, 1590, 1505, 1330, 1110, 990, 870, 860, 760, 750, 700  $\text{cm}^{-1}$ . – UV (Ethanol):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 346 (24 400), 270 (12 400 sh), 246 nm (18 400). –  $^1\text{H-NMR}$ : Tab. 1.

**12f**: Schmp. 122 °C (Ether). – IR (KBr): 3025, 1790, 1505, 1340, 1105, 980, 940, 875, 840, 760, 740, 695  $\text{cm}^{-1}$ . – UV (Ethanol):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 346 (21 500), 246 nm (18 300). –  $^1\text{H-NMR}$ : Tab. 1.

$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{NO}_3$  (293.3) Ber. C 73.70 H 5.15 N 4.78 **11f**: Gef. C 73.25 H 4.81 N 4.42

**12f**: Gef. C 73.43 H 4.82 N 4.48

*5-(3-Phenyl-2-oxiranyl)-2(Z),4(Z)-pentadiennitril (12g)*: Die Suspension aus 20.35 g (50 mmol) (3-Cyan-2-propenyl)triphenylphosphoniumbromid und 1.20 g (50 mmol) NaH in 300 ml wasserfreiem Benzol wird 12 h intensiv gerührt. Danach fügt man 7.40 g (50 mmol) Epoxyzimtaldehyd<sup>47)</sup> in 50 ml Benzol hinzu und läßt noch 2 h rühren. Das Reaktionsgemisch wird mit 200 ml Petrolether versetzt und viermal mit einem Gemisch aus je 100 ml Methanol und Wasser ausgeschüttelt. Nach Trocknen der organischen Phase über  $\text{MgSO}_4$  und Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. werden säulenchromatographisch ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 50 × 6 cm, Cyclohexan/Ether 1:1) zunächst höhermolekulare Produkte abgetrennt. Wiederholte Säulenchromatographie mit Cyclohexan als Eluierungsmittel liefert nach 70 h Eluierungsdauer 1.10 g (11%) **12g** als einziges identifiziertes Produkt, Schmp. 80 °C (Ether). – IR (KBr): 3060, 3000, 2210, 1630, 1600, 1570, 1495, 1460, 1310, 1290, 870, 840, 770, 740, 620, 530  $\text{cm}^{-1}$ . – UV (Ethanol):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 267 (34 400), 280 (20 200 sh). –  $^1\text{H-NMR}$ : Tab. 1.

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NO}$  (197.2) Ber. C 79.19 H 5.50 N 7.11 Gef. C 78.96 H 5.45 N 6.95

*2-Methyl-5-(3-phenyl-2-oxiranyl)-2(E),4(E und Z)-pentadiensäure-methylester (11h und 12h)*

1) *[3-(Methoxycarbonyl)-2-butenyl]triphenylphosphoniumbromid*: Die Lösung von 18.0 g (90 mmol) 4-Brom-2-methyl-2-butensäure-methylester (4-Bromtiglinsäure-methylester<sup>53)</sup>) und 17.6 g (68 mmol) Triphenylphosphan in 150 ml Chloroform wird 12 h bei Raumtemp. gerührt. Der bei Zugabe von Ether ausfallende kristalline Niederschlag wird abfiltriert und mit Ether nachgewaschen. Ausb. 28.5 g (92%).

2) **11h** und **12h**: Das Gemisch aus 4.5 g (10 mmol) des unter 1) hergestellten Phosphoniumsalzes und 240 mg (10 mmol) NaH in 100 ml wasserfreiem Benzol wird bei Raumtemp. 12 h intensiv gerührt. Sodann tropft man 1.48 g (10 mmol) Epoxyzimtaldehyd<sup>47)</sup> in 10 ml wasserfreiem Benzol hinzu und läßt 1 weitere h intensiv rühren. Nach Zugabe von 100 ml Petrolether und einem Gemisch aus je 20 ml Methanol und Wasser wird die organische Phase abgetrennt und zweimal mit einem Gemisch von je 20 ml Methanol und Wasser gewaschen. Man trocknet die organische Phase über  $\text{MgSO}_4$  und destilliert anschließend das Lösungsmittel i. Vak. ab. Chromatographie des Rückstandes ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 30 × 4 cm, Cyclohexan/Ether 1:1) liefert ein Gemisch, das in Ether/Petrolether aufgenommen wird. Nach 24 h bei –20 °C isoliert man 1.37 g (56%) **11h** als farblose Kristalle. Die Mutterlauge wird i. Vak. eingedampft und der Rückstand erneut chromatographiert ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 30 × 5 cm, Cyclohexan). Hierbei wird **12h** in der ersten Fraktion als Öl isoliert. Aus *n*-Hexan kristallisiert **12h** nach 24 h bei –20 °C, Ausb. 805 mg (33%).

**11h**: Schmp. 52 °C (Ether/Petrolether). – IR (KBr): 3010, 2960, 1715, 1705, 1635, 1605, 1435, 1270, 1230, 1100, 970, 880, 835, 760, 745, 700  $\text{cm}^{-1}$ . – UV (Ethanol):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 275 (31 500). –  $^1\text{H-NMR}$ : Tab. 1.

**12h**: Schmp. 99 °C (*n*-Hexan). – IR (KBr): 3070, 3030, 2990, 2950, 1700, 1690, 1605, 1490, 1450, 1440, 1390, 1365, 1335, 1325, 1305, 1290, 1250, 1220, 1205, 1200, 1155, 1110, 980, 940,

755, 690, 510  $\text{cm}^{-1}$ . – UV (Ethanol):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 355 (43 800, sh), 340 (51 000), 253 (7 900, sh), 245 (8 600), 237 nm (7 400, sh). –  $^1\text{H-NMR}$ : Tab. 1.

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_3$  (244.3) Ber. C 73.75 H 6.60 11h: Gef. C 73.36 H 6.52  
12h: Gef. C 73.64 H 6.36

### Thermische Isomerisierungen der Butadienyloxirane 11/12

Die thermischen Reaktionen werden vorgenommen in geschlossenen Glasrohren (Länge ca. 20 cm,  $\varnothing$  2.5 cm) in gut gereinigtem Brombenzol oder Isooctan als Lösungsmittel. Unter den angegebenen Reaktionsbedingungen beträgt der Umsatz stets 90–100%; die präparativen Ausbeuten sind hierbei am günstigsten. Vor der chromatographischen Reinigung der Thermolysegemische werden die Lösungsmittel jeweils i. Vak. abdestilliert. Obwohl die analysenreine Darstellung der Dihydrofurane **15/16** und der Dihydrooxepine **17** (bzw. **29**) weder auf chromatographischem Wege (wegen zu hoher Substanzverluste bei mehrfach wiederholter Säulen- oder Schichtchromatographie einerseits sowie meist sehr ähnlicher  $R_F$ -Werte von isomeren Verbindungen andererseits) noch durch Kristallisation gelungen ist, konnte in allen Fällen  $^1\text{H-NMR}$ -spektrometrisch – auch bei Gemischen – eine zuverlässige Zuordnung von Konstitution und Konfiguration der Ringerweiterungsprodukte getroffen werden (vgl. Tab. 3 und 4). Zusätzlich untermauert wurden die Strukturen von **15/16** an Hand der durch Oxidation entstehenden Furane **19**, die der Siebenringprodukte **17** (bzw. **29**) durch ihre Diels-Alder-Addukte **20** bzw. **30** (s. u.).

**11a**: 500 mg (1.7 mmol) **11a** in 50 ml Brombenzol, 2 h/200 °C. Reinigung durch präp. DC ( $\text{SiO}_2$ , Petrolether/Ether 1:1): 1. Fraktion ( $R_F$  0.70) 320 mg eines Gemisches aus (*cis*- und *trans*-2,3-Dihydro-2-phenyl-3-furylmethylen)propandisäure-dimethylester (**15a** und **16a**) sowie (2-Phenyl-3-furylmethyl)propandisäure-dimethylester (**18a**) im Verhältnis 24:4:5. 2. Fraktion ( $R_F$  0.57) 80 mg eines Gemisches aus **15a** und **16a** im Verhältnis 4.5:1. 3. Fraktion ( $R_F$  0.49) 40 mg **11a**. Ausbeuten: 59% **15a**, 11% **16a**, 10% **18a**. Eine Reindarstellung von **15a** und **16a** ist auch durch mehrfach wiederholte präp. DC nicht gelungen (s. o.).

Zur Reindarstellung von **18a** werden 230 mg eines 1:1-Gemisches von **15a** und **16a** in 20 ml Brombenzol 2 h auf 200 °C erhitzt. Nach Aufarbeitung mittels präp. DC erhält man 110 mg **18a** als farbloses Öl. – IR ( $\text{CCl}_4$ ): 3030, 3000, 2980, 1760, 1740, 1690, 1625, 1485, 1450, 1435, 1350, 1225, 1200, 1155, 1060, 890, 690  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 180 MHz, Bezifferung s. Formel **18**):  $\delta$  = 7.35 (d, 5-H), 7.7–7.2 (m, Ph), 6.32 (d, 4-H), 3.69 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 3.67 (t, 2'-H), 3.66 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 3.30 (d, 1'-H);  $J_{1',2'}$  = 7.5,  $J_{4,5}$  = 1.9 Hz. – MS:  $m/e$  = 288 ( $\text{M}^+$ ).

**11b**: 500 mg (2.3 mmol) **11b** in 50 ml Brombenzol, 2 h/155 °C. Das vom Lösungsmittel befreite Thermolysat besteht nach Aussage des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums zu ca. 85% aus dem *cis*-2,3-Dihydrofuran **15b** (Daten in Tab. 3) sowie zu ca. 5% aus dem Furan **18b**. Bei dem Versuch der chromatographischen Reinigung an  $\text{SiO}_2$  oder  $\text{Al}_2\text{O}_3$  geht **15b** neben verschiedenen Zersetzungsreaktionen auch spontane Oxidation zu **19b** ein (Ausb. 15%). Die präparative Darstellung von **19b** wird weiter unten beschrieben.

Wird das Thermolysegemisch von **11b** weitere 4 h auf 155 °C erhitzt, so erhält man bei der Aufarbeitung mittels präp. DC ( $\text{SiO}_2$ , Benzol/Essigester 5:1) (2-Phenyl-3-furylmethyl)propandinitril (**18b**) als einziges identifiziertes Produkt (Ausb. 70%). Schmp. 88 °C (Ether/Petrolether),  $R_F$  0.51. – IR (KBr): 3080, 3040, 2900, 2250, 1590, 1510, 1480, 1440, 1160, 1140, 1050, 910, 880, 750, 720, 680, 670, 660, 600  $\text{cm}^{-1}$ . – UV (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 271 nm (14 000). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 180 MHz, Bezifferung s. Formel **18**):  $\delta$  = 7.6–7.3 (m, Ph, 5-H), 6.51 (d, 4-H), 3.90 (t, 2'-H), 3.36 (d, 1'-H);  $J_{4,5}$  = 1.8,  $J_{1',2'}$  = 6.9 Hz.

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$  (222.2) Ber. C 75.65 H 4.54 N 12.61 Gef. C 75.22 H 4.68 N 12.08

**11c:** 200 mg (0.80 mmol) **11c** in 30 ml Isooctan, 1 h/200°C. Reinigung durch präp. DC (SiO<sub>2</sub>, Petrolether/Ether 1 : 1): Man erhält nur eine breite Zone, aus der nach Eluierung 140 mg (70%) eines Gemisches aus **15c** und **16c** im Verhältnis 9 : 1 gewonnen werden. Nach mehrfach wiederholter Chromatographie von aus mehreren Ansätzen vorgereinigten Rohgemischen ist es gelungen, durch jeweilige Halbierung der Zone eine Trennung der Isomeren zu erzielen. Wegen beträchtlicher Substanzverluste bei der Chromatographie werden auf diese Weise allerdings nur geringe Mengen von **15c** ( $R_F$  0.75) und **16c** ( $R_F$  0.78) in Form schwach gelber Öle isoliert.

*3-(cis-2,3-Dihydro-2-phenyl-3-furyl)acrylsäure-methylester (15c):* IR (Film): 2950, 1710, 1650, 1610, 1430, 1160, 1140, 1040 cm<sup>-1</sup>. – MS:  $m/e = 230 (M^+)$ , 228, 197, 169, 141, 115, 105, 77. – <sup>1</sup>H-NMR: Tab. 3.

*3-(trans-2,3-Dihydro-2-phenyl-3-furyl)acrylsäure-methylester (16c):* IR (Film): 2900, 1725, 1650, 1610, 1430, 1260, 1160, 1140, 1040 cm<sup>-1</sup>. – MS:  $m/e = 230 (M^+)$ , 201, 169, 141, 115, 77. – <sup>1</sup>H-NMR: Tab. 3.

**12c:** Ansatz, Bedingungen und Reinigung wie bei der Thermolyse von **11c**. Nach chromatographischer Abtrennung von höhermolekularem Material erhält man 80 mg (80%) eines Gemisches aus **15c**, **16c** und **17c** im Verhältnis 30 : 15 : 55. Durch mehrfach wiederholte präp. DC kann zwar **16c** in geringer Menge rein erhalten werden, eine Trennung von **15c** und **17c** war indes nicht möglich. Die <sup>1</sup>H-NMR-Daten von **17c** (Tab. 4) sind deshalb dem Spektrum des Gemisches entnommen. Eine Abtrennung und Charakterisierung des Dihydrooxepins **17c** erfolgte über das Addukt **20c** (s. u.).

**11d:** 400 mg (1.6 mmol) **11d** in 50 ml Isooctan, 1.5 h/170°C. Reinigung durch präp. DC (Petrolether/Ether 1 : 1): 110 mg (28%); vgl. dazu Fußnote<sup>1)</sup> in Tab. 2) *cis-2,3-Dihydro-2-phenyl-3-(2-phenylvinyl)furan (15d)*,  $R_F$  0.65. – IR (KBr): 3020, 2920, 1610, 1600, 1490, 1450, 1445, 1140, 1050, 960, 740, 720, 690 cm<sup>-1</sup>. – MS:  $m/e = 248 (M^+)$ .

**12d:** 400 mg (1.6 mmol) **12d** in 50 ml Isooctan, 2 h/200°C. Reinigung durch präp. DC (Petrolether/Ether 1 : 1): 115 mg (29%); vgl. dazu Fußnote<sup>1)</sup> in Tab. 2) eines Gemisches aus **15d**, **16d** und 2,3-Dihydro-6,7-diphenyloxepin (**17d**) im Verhältnis 56 : 26 : 18, dessen weitere Auftrennung nicht gelungen ist. Durch Zusatz von *N*-Phenylmaleinimid wird **17d** als Cycloaddukt **20d** abgefangen (s. u.).

**11e:** 380 mg (1.4 mmol) **11e** in 50 ml Isooctan, 2 h/200°C. Reinigung durch präp. DC (Petrolether/Ether 1 : 1): 250 mg (66%) *cis-2,3-Dihydro-3-[2-(4-methoxyphenyl)vinyl]-2-phenylfuran (15e)*,  $R_F$  0.55. – IR (CCl<sub>4</sub>): 3070, 3040, 3000, 2960, 2940, 2840, 1680, 1610, 1510, 1465, 1455, 1440, 1300, 1240, 1175 cm<sup>-1</sup>.

**12e:** 380 mg (1.4 mmol) **12e** in 50 ml Isooctan, 2 h/200°C. Reinigung durch präp. DC (Petrolether/Ether 1 : 1): 290 mg (76%) eines Gemisches aus **15e**, **16e** und 2,3-Dihydro-6-(4-methoxyphenyl)-7-phenyloxepin (**17e**) im Verhältnis 60 : 20 : 20.

**11f:** 360 mg (1.2 mmol) **11f** in 50 ml Isooctan, 1 h/170°C. Reinigung durch präp. DC (Ether/Petrolether 1 : 1): 120 mg (30%); vgl. Fußnote<sup>1)</sup> in Tab. 2) *cis-2,3-Dihydro-3-[2-(4-nitrophenyl)vinyl]-2-phenylfuran (15f)*,  $R_F$  0.58. – IR (CCl<sub>4</sub>): 3070, 3040, 2980, 2940, 1690, 1595, 1520, 1455, 1340, 1180, 1140, 1110, 910 cm<sup>-1</sup>.

**12f:** 360 mg (1.2 mmol) **12f** in 50 ml Isooctan, 1 h/170°C. Reinigung durch präp. DC (SiO<sub>2</sub>, Petrolether/Ether 1 : 1): 130 mg (36%); vgl. Fußnote<sup>1)</sup> in Tab. 2) eines Gemisches aus **15f**, **16f** und 2,3-Dihydro-6-(4-nitrophenyl)-7-phenyloxepin (**17f**) im Verhältnis 55 : 25 : 20.

**12g:** 200 mg (1.1 mmol) **12g** in 40 ml Isooctan, 1 h/200°C. Reinigung durch präp. DC (SiO<sub>2</sub>, Petrolether/Ether 1 : 1): 120 mg (60%) eines Gemisches aus 3(*Z*)-(*trans*-2,3-Dihydro-3-furyl)acrylo-

nitril (**15g**) und 6,7-Dihydro-2-phenyl-3-oxepincarbonitril (**17g**) im Verhältnis 1:1 ( $R_F$  0.40) sowie 30 mg (16%) **16g** ( $R_F$  0.50). Das Verhältnis **15g**:**16g**:**17g** beträgt 20:40:40.

**11h**: 120 mg (0.50 mmol) **11h** in 25 ml Isooctan, 1 h/200°C. Reinigung durch präp. DC ( $\text{SiO}_2$ , Petrolether/Ether 1:1): 60 mg (50%) eines Gemisches aus 3-*cis*- und *trans*-2,3-Dihydro-2-phenyl-3-furyl)methacrylsäure-methylester (**15h** und **16h**) im Verhältnis 92:8;  $R_F$  0.40.

**12h**: 220 mg (0.90 mmol) **12h** in 40 ml Isooctan, 1 h/200°C. Reinigung durch Säulenchromatographie ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 20 × 2 cm, Cyclohexan): 1. Fraktion, 10 mg (4%) 6,7-Dihydro-3-methyl-2-phenyl-3-oxepincarbonsäure-methylester (**17h**). 2. Fraktion, 110 mg (50%) eines Gemisches aus **15h** und **16h** im Verhältnis 1:1.

### Oxidation der Dihydrofurane **15/16** zu den Furanen **19**

Die Gemische der Diastereomeren **15** und **16** werden jeweils mit 1 Moläquiv. Chloranil umgesetzt (in Vorversuchen wurde sichergestellt, daß aus beiden Isomeren stets dasselbe Produkt entsteht). Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. trennt man die Furane **19** mittels präp. DC ab ( $\text{SiO}_2$ , Petrolether/Ether 1:1).

(2-Phenyl-3-furylmethylen)propandisäure-dimethylester (**19a**): 400 mg (1.4 mmol) eines 1:1-Gemisches von **15a** und **16a** werden in 30 ml Brombenzol mit 355 mg (1.4 mmol) Chloranil 1 h auf 160°C erhitzt. Ausb. 80 mg (17%), farbloses Öl,  $R_F$  0.73. – IR ( $\text{CCl}_4$ ): 3030, 3000, 2950, 2850, 1725, 1625, 1600, 1590, 1515, 1485, 1435, 1370, 1290, 1230, 1155, 1105, 1070, 1000, 890, 770, 750, 690, 660  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ : Tab. 6. – MS:  $m/e = 286$  ( $\text{M}^+$ ).

(2-Phenyl-3-furylmethylen)propandinitril (**19b**): 90 mg (0.40 mmol) **15b** werden in 10 ml Brombenzol mit 100 mg (0.40 mmol) Chloranil 4 h auf 110°C erhitzt. Ausb. 70 mg (78%),  $R_F$  0.75; Schmp. 136°C (Methanol). – IR (KBr): 3160, 3040, 2910, 2220, 1580, 1480, 1440, 1360, 1300, 1260, 1170, 770, 640, 600  $\text{cm}^{-1}$ . – UV (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 360 (37 300), 250 nm (29100). –  $^1\text{H-NMR}$ : Tab. 6.

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$  (220.2) Ber. C 76.36 H 3.66 N 12.72 Gef. C 76.14 H 3.42 N 12.60

3-(2-Phenyl-3-furyl)acrylsäure-methylester (**19c**): 300 mg (1.3 mmol) eines 3:1-Gemisches von **15c** und **16c** werden in 20 ml Brombenzol mit 320 mg (1.3 mmol) Chloranil 45 min auf 130°C erhitzt. Ausb. 120 mg (41%),  $R_F$  0.65, Schmp. 33°C (Methanol). – IR (KBr): 3060, 2980, 2860, 1725, 1640, 1450, 1440, 1320, 1265, 1240, 1190, 1170, 1150, 890, 690, 680, 660  $\text{cm}^{-1}$ . – UV (Ethanol):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 318 (17 400), 246 (17 200, sh), 237 (18 200), 228 nm (14 400, sh). –  $^1\text{H-NMR}$ : Tab. 6.

2-Phenyl-3-(2-phenylvinyl)furan (**19d**): 120 mg (0.50 mmol) eines 2:1-Gemisches aus **15d** und **16d** werden in 10 ml Brombenzol mit 123 mg (0.50 mmol) Chloranil 45 min auf 130°C erhitzt. Ausb. 90 mg (74%),  $R_F$  0.81, als farbloses Öl. – IR ( $\text{CCl}_4$ ): 3080, 3030, 2980, 1640, 1600, 1480, 1450, 1315, 1275, 1230, 1155, 1060, 950, 910, 890  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ : Tab. 6.

3-[2-(4-Methoxyphenyl)vinyl]-2-phenylfuran (**19e**): 550 mg (2.0 mmol) eines 3:1-Gemisches von **15e** und **16e** werden in 40 ml Brombenzol mit 490 mg (2.0 mmol) Chloranil 45 min auf 130°C erhitzt. Ausb. 470 mg (86%),  $R_F$  0.71, Schmp. 79°C (Methanol). – IR (KBr): 3080, 3060, 3040, 2960, 2840, 1630, 1600, 1510, 1490, 1455, 1250, 1180, 1150, 1060, 1040, 960, 890, 810, 770, 695, 680  $\text{cm}^{-1}$ . – UV (Ethanol):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 328 (27 500), 312 (24 300, sh), 270 (24 700), 262 (21 500, sh), 253 (10 500, sh), 222 nm (16 400, sh). –  $^1\text{H-NMR}$ : Tab. 6.

$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_2$  (276.3) Ber. C 82.58 H 5.84 Gef. C 82.73 H 5.63

3-[2-(4-Nitrophenyl)vinyl]-2-phenylfuran (**19f**): 150 mg (0.50 mmol) eines 2:1-Gemisches von **15f** und **16f** werden in 10 ml Brombenzol mit 123 mg (0.50 mmol) Chloranil 45 min auf 130°C er-

hitzt. Ausb. 100 mg (68%),  $R_F$  0.78, Schmp. 127 °C (Methanol). – IR (KBr): 3120, 3060, 3030, 2960, 1630, 1590, 1510, 1485, 1335, 1250, 1235, 1180, 1150, 1060, 1030, 960, 950, 890, 870, 830, 810, 770, 750, 695, 680  $\text{cm}^{-1}$ . – UV (Ethanol):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 382 (19 800), 292 (15 600), 270 (13 300, sh), 263 (12 700, sh), 242 (13 900), 230 nm (12 300, sh). –  $^1\text{H-NMR}$ : Tab. 6.

$\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{NO}_3$  (291.3) Ber. C 74.21 H 4.50 N 4.81 Gef. C 74.03 H 4.26 N 4.71

*2-Methyl-3-(2-phenyl-3-furyl)acrylsäure-methylester (19h)*: 350 mg (1.4 mmol) eines 2:1-Gemisches von **15h** und **16h** werden in 30 ml Brombenzol mit 350 mg (1.4 mmol) Chloranil 45 min auf 130 °C erhitzt. Ausb. 160 mg (46%),  $R_F$  0.6, Schmp. 122 °C (Methanol). – IR (KBr): 3140, 3070, 3000, 2960, 1710, 1630, 1520, 1485, 1450, 1435, 1385, 1360, 1290, 1240, 1170, 1120, 1060, 960, 920, 890, 860, 780, 760, 740, 700, 690, 680, 660  $\text{cm}^{-1}$ . – UV (Ethanol):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 312 (12 400), 297 (10 000, sh), 244 (12 600), 236 (12 500), 228 nm (11 300, sh).

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_3$  (242.3) Ber. C 74.38 H 5.79 Gef. C 74.56 H 5.68

Tab. 6.  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Furane **19** (Atombezeichnung wie in Formel **18**)

Furan	4-H	5-H	$\delta$ -Werte <sup>a)</sup>		$\text{OCH}_3$	Ar-H	$J$ (Hz)	
			1'-H	2'-H ( $\text{CH}_3$ )			$J_{4,5}$	$J_{1',2'}$
<b>19a</b> <sup>b)</sup>	6.52	7.56	7.84		3.87/3.80		1.8	
<b>b</b> <sup>b)</sup>	7.39	7.59	7.78				2.0	
<b>c</b> <sup>c)</sup>	6.70	7.63	7.92	6.26	3.78	7.8 – 7.3	1.8	15.6
<b>d</b> <sup>c)</sup>	6.64	7.55	7.3 – 7.1	6.77		7.3 – 7.1	1.8	15.6
<b>e</b> <sup>c)</sup>	6.62	7.34	7.48	6.88	3.68	7.7 – 6.6	1.8	15.0
<b>f</b> <sup>c)</sup>	6.75	7.6 – 7.4	7.40	6.90		7.8 – 7.0	1.8	15.6
<b>h</b> <sup>d)</sup>	6.76	7.58	7.78	(2.16)	3.85	7.7 – 7.4	2.0	

a)  $\text{CDCl}_3$ . – b) 180 MHz. – c) 90 MHz. – d) 250 MHz.

*Umsetzung von 17c mit 4-Phenyl- $\Delta^1$ -1,2,4-triazolin-3,5-dion (NPTD)*: Zu der Lösung aus 230 mg des Thermolysegemisches von **12c** in 15 ml Aceton, welches ca. 30 mg (0.13 mmol) **17c** enthält, werden 23 mg (0.13 mmol) NPTD in 5 ml Aceton gegeben. Nach 15 min Rühren bei Raumtemp. ist die Lösung farblos geworden. Aufarbeitung mittels präp. DC ( $\text{SiO}_2$ , Petroether/Ether 1:1) liefert als 1. Fraktion ( $R_F$  0.65) 190 mg eines Gemisches aus **15c** und **16c** und als 2. Fraktion ( $R_F$  0.02) 50 mg (94%) des kristallinen Adduktes **20c**; Schmp. 165 °C (Methanol). – IR (KBr): 2970, 2890, 1775, 1735, 1720, 1710, 1510, 1500, 1495, 1450, 1425, 1410, 1305, 1265, 1245, 1175, 1140, 1090, 1075, 1010, 995, 890, 760, 750, 720, 700  $\text{cm}^{-1}$ . – UV (Ethanol):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 262 (3 200, sh), 218 nm (19 300, sh). –  $^1\text{H-NMR}$ : Tab. 5.

$\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_5$  (405.4) Ber. C 65.18 H 4.72 N 10.36 Gef. C 64.78 H 4.31 N 10.14

*Umsetzung von 17d mit NPTD*: Zu der Lösung aus 430 mg des Thermolysegemisches von **12d**, welches ca. 75 mg (0.3 mmol) **17d** enthält, in 10 ml Aceton fügt man bei Raumtemp. 53 mg (0.30 mmol) NPTD in 5 ml Aceton. Nach 15 min hat sich **20d** quantitativ aus der Reaktionslösung abgeschieden. Die farblosen Kristalle werden zweimal mit je 10 ml Aceton gewaschen; Subl.-P. 245 °C. Ausb. 125 mg (98%). – IR (KBr): 3050, 3025, 2930, 2880, 1770, 1710, 1510, 1500, 1490, 1405, 1305, 1270, 1240, 1160, 1140, 1090, 990, 880, 760, 730, 700  $\text{cm}^{-1}$ . – UV (Ethanol):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 266 (2 400, sh), 245 (8 700, sh), 222 nm (17 100, sh). –  $^1\text{H-NMR}$ : Tab. 5.

$\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_3$  (423.5) Ber. C 73.74 H 5.00 N 9.92 Gef. C 73.58 H 5.01 N 9.75

*Umsetzung von 17e mit NPTD:* 380 mg des Thermolysegemisches von **12e**, welches ca. 70 mg (0.25 mmol) **17e** enthält, werden in 10 ml Aceton gelöst und mit 45 mg (0.25 mmol) NPTD in 5 ml Aceton versetzt. Nach 30 min bei Raumtemp. wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand durch präp. DC aufgetrennt (SiO<sub>2</sub>, Petrolether/Ether 1:1). Man erhält als 1. Fraktion (*R<sub>F</sub>* 0.55) 300 mg eines Gemisches aus **15e** und **16e**, als 2. Fraktion (*R<sub>F</sub>* 0.02) 110 mg (96%) des kristallinen Adduktes **20e**. Schmp. 168 °C (Methanol). – IR (KBr): 3000, 1770, 1725, 1715, 1605, 1510, 1410, 1385, 1305, 1250, 1180, 1050, 1025, 830, 760, 740, 690, 640 cm<sup>-1</sup>. – UV (Ethanol): λ<sub>max</sub> (ε) = 289 (4000, sh), 268 (10600, sh), 260 (11400), 222 nm (26000, sh). – <sup>1</sup>H-NMR: Tab. 5.

C<sub>27</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (453.5) Ber. C 71.51 H 5.11 N 9.27 Gef. C 70.96 H 4.92 N 9.03

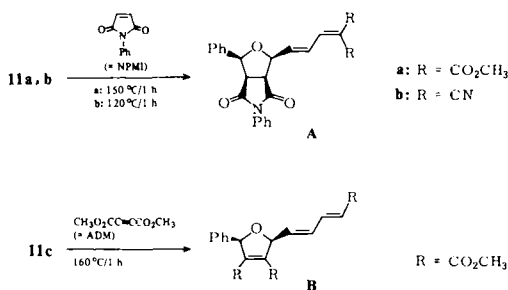
*Umsetzung von 17g mit NPTD:* Zu der Lösung aus 120 mg des Thermolysegemisches von **12g**, welches ca. 60 mg (0.3 mmol) **17g** enthält, in 5 ml Aceton werden 57 mg (0.30 mmol) NPTD in 5 ml Aceton gegeben. Nach 10 min bei Raumtemp. wird das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert und das Reaktionsgemisch in Methanol aufgenommen. Innerhalb 10 min haben sich 40 mg **20g** kristallin abgeschieden. Zur quantitativen Isolierung von **20g** trennt man den Mutterlaugerrückstand mittels präp. DC auf (SiO<sub>2</sub>, Cyclohexan/Ether 1:1). Neben 50 mg **16g** (*R<sub>F</sub>* 0.4) isoliert man 55 mg **20g** (*R<sub>F</sub>* 0.05). Gesamtausb. an **20g** 95 mg (81%). Schmp. 231 °C (Methanol). – IR (KBr): 3070, 2960, 2220, 1770, 1715, 1500, 1410, 1305, 1280, 1245, 1150, 1090, 1060, 995, 760, 735, 700 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR: Tab. 5.

C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub> (372.4) Ber. C 67.73 H 4.33 N 15.05 Gef. C 67.13 H 4.01 N 14.65

*Umsetzung von 17h mit NPTD:* Zu der Lösung von 10 mg (0.04 mmol) **17h** in 3 ml Aceton fügt man 7.0 mg (0.040 mmol) NPTD in 2 ml Aceton. Nach 10 min bei Raumtemp. wird das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert und der Rückstand mittels präp. DC aufgetrennt (SiO<sub>2</sub>, Petrolether/Ether 1:1). Ausb. 15 mg (87%), *R<sub>F</sub>* 0.05, als farbloses Öl. – IR (CCl<sub>4</sub>): 3070, 3040, 2950, 1770, 1750, 1720, 1600, 1505, 1455, 1410, 1290, 1250, 1120, 1040, 1025, 945, 860, 760, 750, 700, 690, 640 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR: Tab. 5.

- 1) Übersicht: T. S. Sorensen und A. Rauk in *Pericyclic Reactions*, Vol. II, S. 1, Academic Press, New York, 1977.
- 2) Übersicht: S. W. Staley in *Pericyclic Reactions*, Vol. I, S. 199, Academic Press, New York, 1977.
- 3) R. Huisgen, *Angew. Chem.* **89**, 589 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 572 (1977).
- 4) R. M. Kellogg, *Tetrahedron* **32**, 2165 (1976).
- 5) Lit.<sup>2)</sup>, S. 214.
- 6) D. H. Hunter in *Isotopes in Organic Chemistry*, Vol. 1, S. 179, Elsevier, Amsterdam 1975.
- 7) G. Boche, K. Buckl, D. Martens, D. R. Schneider und H. U. Wagner, *Chem. Ber.* **112**, 2961 (1979), und zitierte Literatur.
- 8) W. Eberbach und B. Burchardt, *Chem. Ber.* **111**, 3665 (1978); W. Eberbach, W. Seiler und H. Fritz, ebenda **113**, 875 (1980).
- 9) J. C. Paladini und J. Chucho, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1974**, 197.
- 10) J. C. Pommelet und J. Chucho, *Can. J. Chem.* **54**, 1571 (1976); D. Borel, Y. Gelas-Mialhe und R. Vessière, ebenda **54**, 1590 (1976).
- 11) Über einige Ergebnisse mit den Derivaten **11a**<sup>12)</sup> und **11c**–**f**/**12c**–**f**<sup>13)</sup> haben wir bereits in Kurzmitteilungen berichtet.
- 12) W. Eberbach und U. Trostmann, *Tetrahedron Letters* **1977**, 3569.
- 13) W. Eberbach, G. König und U. Trostmann, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 4649.
- 14) E. Vedejs und J. P. Bershas, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 1359.
- 15) G. König, Staatsexamensarbeit, Univ. Freiburg 1976.
- 16) T. J. Batterham, *NMR-Spectra of Simple Heterocycles*, S. 365, Wiley-Interscience, New York, 1973.
- 17) P. Scribé, *C. R. Acad. Sci.* **261**, 160 (1965).
- 18) W. Grimme und W. v. E. Doering, *Chem. Ber.* **106**, 1765 (1973).

- 19) W. Kirmse, R. Kühr, H. R. Murawski, F. Scheidt und V. Ullrich, Chem. Ber. **113**, 1272 (1980).  
 20) K. Heger und W. Grimme, Angew. Chem. **88**, 62 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 53 (1976).  
 21) P. Schiess und M. Wisson, Helv. Chim. Acta **57**, 1692 (1974); P. Schiess und P. Fünfschilling, ebenda **59**, 1756 (1976).  
 22) W. H. Okamura, W. H. Snider und T. J. Katz, Tetrahedron Lett. **1968**, 3367; L. A. Paquette und R. J. Haluska, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1968**, 1370; J. Org. Chem. **35**, 132 (1970).  
 23) W. Grimme und K. Seel, Angew. Chem. **85**, 514 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 507 (1973); J. C. Pommelet, N. Manisse und J. Chucho, Tetrahedron **28**, 3929 (1972).  
 24) Zum Nachweis dieser konjugierten Carbonyl-Ylide haben wir bislang nur mit **11a-c** Abfangexperimente durchgeführt. In stets stereoselektiver Reaktion wurden dabei aus **11a, b** und *N*-Phenylmaleinimid (NPMi) die Addukte **A**<sup>25)</sup>, aus **11c** und Acetylendicarbonsäure-dimethylester (ADM) das 2,5-Dihydrofuran **B**<sup>15)</sup> erhalten.



- 25) U. Trostmann, Dissertation, Univ. Freiburg 1981.  
 26) Zur Stereochemie der Cyclisierung von isoelektronischen 6π-Systemen vgl. Lit.<sup>27)</sup> (Hexatriene), Lit.<sup>28)</sup> (Pentadienyl-Anionen) und Lit.<sup>29)</sup> (1,5-Dipole).  
 27) Übersicht: G. Maier, Valenzisomerisierungen, S. 102, Verlag Chemie, Weinheim 1972.  
 28) Übersichten: Lit.<sup>2)</sup>, S. 224; Lit.<sup>6)</sup>, S. 188.  
 29) Übersichten: <sup>29a)</sup> E. C. Taylor und J. J. Turchi, Chem. Rev. **79**, 181 (1979). – <sup>29b)</sup> R. Huisgen, Angew. Chem. **92**, 979 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 947 (1980).  
 30) Lit.<sup>2)</sup>, S. 207; Lit.<sup>6)</sup>, S. 173; K. N. Houk, N. G. Rondan, C. J. Gallo, R. W. Gandour und G. W. Griffin, J. Am. Chem. Soc. **102**, 1504 (1980).  
 31) Aus Literaturwerten<sup>3,30)</sup> läßt sich für die C/O-Rotation in 2-Oxaheptatrienyl-Dipolen eine Barriere von 10–14 kcal/mol, für die C/C-Rotation ein Wert von ca. 20 kcal/mol ableiten.  
 32) Lit.<sup>2)</sup>, S. 233; Lit.<sup>6)</sup>, S. 192; zur Cyclisierung von 1,7-Dipolen vgl. auch Lit.<sup>29b)</sup>.  
 33) R. Huisgen, A. Dahmen und H. Huber, J. Am. Chem. Soc. **89**, 7130 (1967); Tetrahedron Lett. **1969**, 1461; A. Dahmen und R. Huisgen, ebenda **1969**, 1465; E. N. Marvell, J. Seubert, G. Vogt, G. Zimmer, G. Moy und J. R. Siegmann, Tetrahedron **34**, 1323 (1978).  
 34) Mit einem an C-1 und C-7 durch eine Tetramethylenkette überbrückten Derivat von **30** wird z. Z. eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. – Anmerkung bei der Korrektur (3. 7. 1981): Inzwischen liegt das Ergebnis vor: Der Phenylrest und die Estergruppe stehen in dieser Verbindung – entgegen der Erwartung – *cis* zueinander (wir danken Herrn Dr. E. Hädicke, BASF, für die Durchführung der Strukturbestimmung).  
 35) L. Garanti und G. Zecchi, J. Chem. Soc., Perkin Trans. **1977**, 2092; J. Heterocycl. Chem. **16**, 377 (1979).  
 36) D. P. Munro und J. T. Sharp, Tetrahedron Lett. **1980**, 4109.  
 37) Bei der Thermolyse von 3(Z)-Butadienylcyclopropanen hingegen konnte die Bildung von Siebenringprodukten nicht nachgewiesen werden<sup>38)</sup>. Vgl. dazu aber die photochemische Umwandlung eines (Acetylvinyl)cyclopropan zum entsprechenden Dihydrooxepin-Derivat<sup>39)</sup>.  
 38) W. v. E. Doering und W. R. Roth, Angew. Chem. **75**, 27 (1963); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **2**, 115 (1963); H. M. Frey und A. Krantz, J. Chem. Soc. A **1969**, 1159; vgl. auch W. E. Billups, W. Chow, K. H. Laevell und E. S. Lewis, J. Org. Chem. **39**, 274 (1974).  
 39) K. Ishii, H. R. Wolf und O. Jeger, Helv. Chim. Acta **63**, 1520 (1980).



- 40) *K. L. M. Stanley, J. Dingwall und J. T. Sharp*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1979**, 1433; *T. K. Miller, J. T. Sharp, H. Raj Sood und E. Stefaniuk*, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 1379.
- 41) *T. Mukai, T. Kumagai und O. Seshimoto*, *Pure Appl. Chem.* **49**, 287 (1977).
- 42) *J. P. LeRoux, J. C. Cherton und P. L. Desbene*, *C. R. Acad. Sci.* **280**, 37 (1975); *F. D. Bellamy*, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 4577; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 998.
- 43) *A. Padwa, J. Smolanoff und A. Tremper*, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 4682 (1975); *J. Org. Chem.* **41**, 543 (1976).
- 44) *W. Eberbach, B. Burchardt und U. Trostmann*, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 4049.
- 45) *D. Vorländer und E. Daehn*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **62**, 541, 545 (1929).
- 46) *F. Bohlmann*, *Chem. Ber.* **90**, 1519 (1957).
- 47) *G. B. Payne*, *J. Org. Chem.* **25**, 275 (1960).
- 48) *H. J. Bestmann*, *Angew. Chem.* **72**, 34 (1960).
- 49) *C. F. van Duin*, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **45**, 345 (1926).
- 50) *P. Karrer und E. Horlacher*, *Helv. Chim. Acta* **5**, 571 (1922).
- 51) *O. Achmatowicz und J. Szychowski*, *Roczniki Chem.* **37**, 963 (1963) [*Chem. Abstr.* **60**, 4035 b (1964)].
- 52) *R. Adams und K. R. Brower*, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 1950 (1957).
- 53) *A. Löffler, R. J. Pratt, H. P. Rüesch und A. S. Dreiding*, *Helv. Chim. Acta* **53**, 383 (1970). [42/81]