

Bildungsweisen und Charakterisierung von 4-Oxatricyclo[3.3.0.0^{2,8}]oct-6-en-3-on

Dietrich Döpp*, Ulrich Langer und Hubert Libera¹⁾

Fachgebiet Organische Chemie, Universität Duisburg,
Postfach 101629, D-4100 Duisburg 1

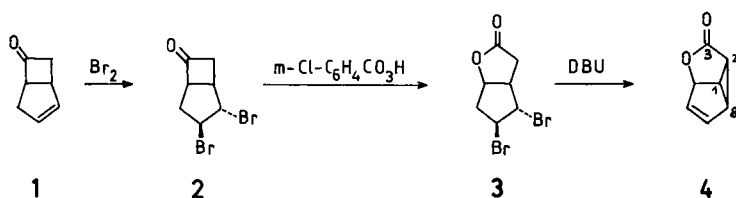
Eingegangen am 27. April 1981

Alternativ zu einer publizierten Vorschrift kann die Titelverbindung **4** – die als formales 1,3-Photoaddukt von Kohlendioxid an Benzol und als Prostaglandin-Baustein von allgemeinem Interesse ist – bequem durch Dehydrobromierung des tricyclischen Bromlactons **12** dargestellt werden. Sie ist ebenfalls durch sensibilisierte Photooxidation von Bicyclo[3.1.0]hex-2-en-*endo*-6-carbonsäure (**5a**) zugänglich.

Methods of Formation and Characterization of 4-Oxatricyclo[3.3.0.0^{2,8}]oct-6-en-3-one

Alternatively to a published procedure, the title compound **4** – being of general interest both as formal 1,3-photo-adduct of carbon dioxide to benzene and as building block in prostaglandin synthesis – is prepared conveniently by dehydrobromination of the tricyclic bromolactone **12**. It is also accessible by sensitized photooxidation of bicyclo[3.1.0]hex-2-ene-*endo*-6-carboxylic acid (**5a**).

Das tricyclische Lacton **4** kann als Dihydrooxasemibullvalenon und als *formales* 1,3-Photoaddukt einer C=O-Bindung von Kohlendioxid an Benzol aufgefaßt werden. Kürzlich wurde von anderer Seite²⁾ seine Darstellung aus dem bicyclischen Keton **1** über die Stufen **2** und **3** beschrieben, ebenso einige seiner Reaktionen und sein Einsatz als Prostaglandin-Synthesebaustein.



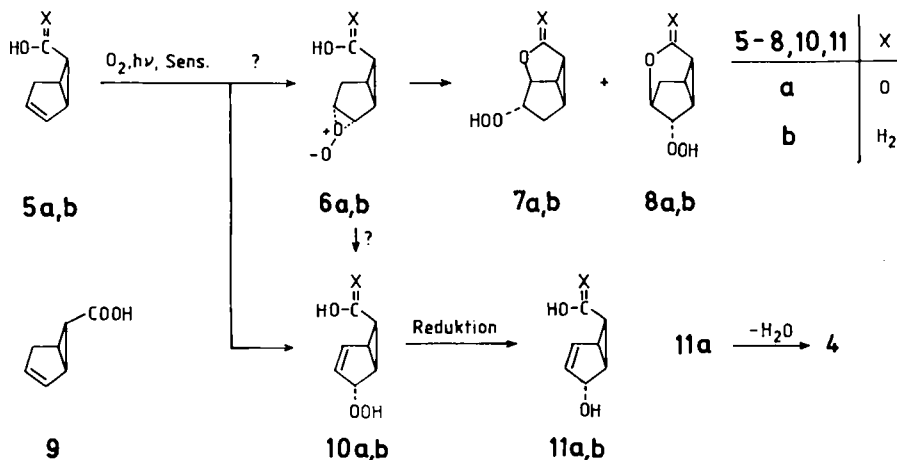
Wir fanden unabhängig, daß **4** auch auf zwei verschiedenen Wegen aus der leicht darstellbaren bicyclischen Carbonsäure **5a**³⁾ zugänglich ist.

A. Photooxidation der Bicyclo[3.1.0]hex-2-en-*endo*-6-carbonsäure (**5a**)

Für die sensibilisierte Photooxidation von Alkenen wird neben einem Verlauf im Sinne einer konzertierten En-Reaktion auch wiederholt ein mehrstufiger Verlauf über Per-

epoxide als den Primärprodukten des Angriffs von Singulett-Sauerstoff auf die Doppelbindung diskutiert⁴⁾.

Nimmt man als plausibel an, daß Singulett-Sauerstoff sich den Bicyclen **5a, b** von der dem Dreiring abgewandten Seite nähert⁵⁾, sollten eventuelle intermediäre Peregoxide die Struktur **6a, b** haben, und es bestünde die Chance, daß der Hetero-Dreiring von der Hydroxygruppe des *endo*-6-Substituenten intramolekular unter Bildung tricyclischer Hydroperoxide (**7a, b** bzw. **8a, b**) angegriffen wird.



Die mit Bengalrosa auf Merrifield-Harz⁶⁾ sensibilisierte Photooxidation von **5a** in Methylenechlorid, gefolgt von der reduktiven Aufarbeitung der durch Iodausscheidung nachweisbaren peroxidischen Produkte, lieferte jedoch keine von **7a** bzw. **8a** ableitbaren tricyclischen Hydroxylactone, sondern – je nach Reaktionsbedingungen – die Hydroxycarbonsäure **11a** (mit 37% Ausbeute isoliert) bzw. direkt den Tricyclus **4** (mit 47% Ausbeute isoliert), somit konnte als Primärprodukt der Photooxidation nur das Hydroperoxid **10a** vorgelegen haben.

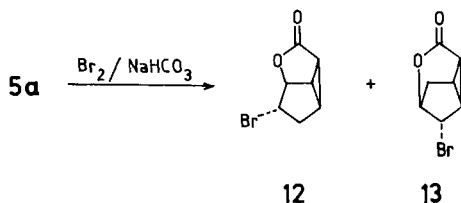
Analog gab die sensibilisierte Photooxidation des Alkohols **5b**⁷⁾ den Dialkohol **11b**, der auch aus **11a** durch Veresterung mit Diazomethan und Hydridreduktion der Estergruppe dargestellt werden konnte.

Gegen eine merkliche Beteiligung der *endo*-6-Carboxylgruppe an der Photooxidation von **5a** spricht auch folgender Befund: Bei der Photooxidation einer je 0.12 M Lösung von **5a** und dessen *exo*-Isomeren **9**⁸⁾ bis zu $\leq 48\%$ Umsatz und Veresterung sämtlicher Carboxylgruppen im Reaktionsgemisch mit Diazomethan zeigte die Ausgangsmaterialfraktion ein *exo*:*endo*-Isomerenverhältnis von 60:40, somit reagiert **5a** in der sensibilisierten Photooxidation nur unwesentlich schneller als **9**.

B. Darstellung von **4** aus dem Brom- γ -lacton von **5a**

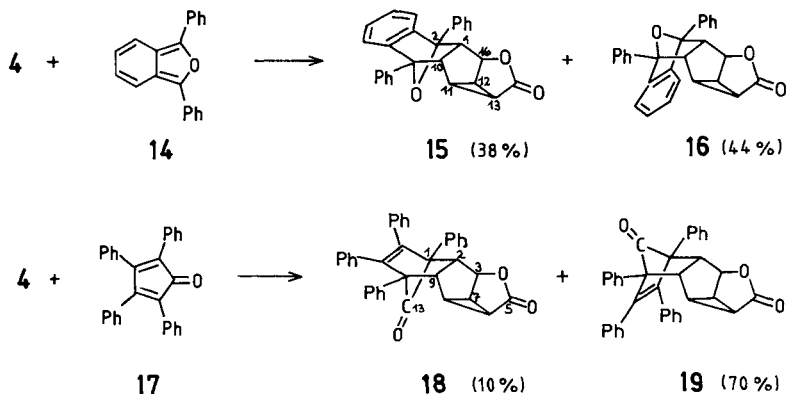
Während **5a** bei der Umsetzung mit Iod in Gegenwart von Natriumhydrogencarbonat überwiegend das **13** entsprechende Iod- δ -lacton bildet³⁾, fällt mit Brom unter sonst gleichen Bedingungen ein 5:1-Gemisch des Brom- γ -lactons **12** und des Brom- δ -lactons

13 an⁹⁾, aus dem **12** durch Kristallisation rein gewonnen werden kann. **12** und **13** unterscheiden sich charakteristisch in der Frequenz der Carbonylabsorption in Chloroform-Lösung: Für **12** werden eine Schulter bei 1775 cm^{-1} und ein Maximum bei 1765 cm^{-1} gefunden, während **13** bei 1740 cm^{-1} absorbiert.



Mit überschüssigem 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) in Acetonitril gelingt die glatte Dehydrobromierung von **12** zu **4**, welches nach extraktiver Aufarbeitung und Kugelrohrdestillation bei 0.01 Torr in 58proz. Ausbeute gewonnen werden kann.

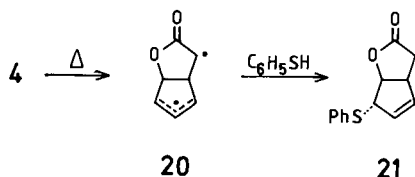
4 ist in reiner Form gegen Luftsauerstoff sehr empfindlich und von ausgeprägter Polymerisationsneigung. Das Polymere zeigt im IR-Spektrum unspezifische breite Banden bei 1720 (intensiv), 1630 , 1165 und 1010 cm^{-1} , somit bleibt der Lactonring bei der Polymerisation erhalten. In verdünnter Lösung ist **4** gekühlt einige Tage haltbar. Zur Charakterisierung wurde **4** mit 1,3-Diphenylisobenzofuran (**14**) und Tetraphenylcyclopentadienon (**17**) umgesetzt.



Die Konfiguration der 1:1-Addukte **15** und **16** ergibt sich aus den ¹H-NMR-Spektren: Da die Resonanzen der Protonen 1- und 10-H in beiden Verbindungen praktisch isolierte AB-Systeme bilden, müssen die Kopplungskonstanten ³J_{1,16} und ³J_{10,11} kleiner als 1 Hz sein, was für eine *trans*-Anordnung von 1- und 16-H spricht. Bei **15** treten die Resonanzen von zwei H-Atomen (11-, 13-H) im Hochfeldbereich bei 1.87 ppm auf, für **16** dagegen werden im Bereich von 1.50–2.20 ppm Signale für drei Protonen gefunden, weil in **16** das Proton an C-12 in den abschirmenden Bezirk der Phenylengruppe gerät und daher sein Signal von 2.83 ppm (in **15**) um mindestens 0.6 ppm hochfeldverschoben wird.

Für die *trans*-Anordnung der Protonen 2- und 3-H (bei gleichzeitiger *cis*-Orientierung von 2- und 9-H) in den Tetracyclon-Addukten **18** und **19** spricht ebenfalls die geringe Größe der Kopplungskonstanten $^3J_{2,3}$ und $^3J_{8,9}$ von maximal 1 Hz, wie sie aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ableitbar ist. Betrachtungen an Molekülmodellen lehren, daß in **18**, jedoch nicht in **19**, 3-H im entschirmenden Bereich der 1-Phenylgruppe stehen kann und deswegen eine Tieffeldverschiebung erfährt (**18**: $\delta = 5.64$, **19**: 4.84). Umgekehrt gelangt 7-H (**18**: $\delta = 3.28$) im Addukt **19** in den Hochfeldverschiebungsbereich der 11,12-Doppelbindung, was das Auftreten seines Signals bei $\delta = 2.82$ (und somit bei um 0.46 ppm höherem Feld als in **18**) erklärt.

Die labilste Bindung im Tricyclus **4** ist offenbar die zwischen C-2 und C-8. Die Thermolyse von **4** in Gegenwart von Thiophenol gab das bicyclische (Phenylthio)lacton **21**¹⁰⁾, wobei vermutet werden darf, daß letzteres durch Abfangen des Diradikals **20** oder in einer Kettenreaktion¹¹⁾ unter Angriff von Phenylthioradikalen auf C-6 in **4** entsteht.



Mit dem Studium weiterer Reaktionen von **4** sind wir beschäftigt.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die Förderung dieser Arbeit. Herrn Prof. Dr. G. *Snatzke*, Bochum, sei für die freundliche Genehmigung zur Heranziehung unveröffentlichter Ergebnisse (mit *B. Gerding*) gedankt. Herrn Dr. *H. Rötttele*, Karlsruhe, sind wir für die Aufnahme des $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrums von **4** zu Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil

Schmp.: Kofler-Heizmikroskop, nicht korrigiert. – Spektren: $^1\text{H-NMR}$: Varian EM 360, Varian NV 14 (60 MHz) und Varian EM 390 (90 MHz), Tetramethylsilan ($\delta = 0$) als innerer Standard. – $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **4**: Bruker WH 90. – IR: Perkin-Elmer 283 und 397, intensive Banden kursiv; schwache Banden in Klammern, Wiedergabe vollständig, soweit zur Unterscheidung von Isomeren angebracht, ansonsten nur auszugsweise; sh = Schulter. – UV: Perkin-Elmer 554; sh = Schulter, pl = Plateau. – Massenspektren: (EI) Varian MAT 311 A, Proben-temperatur wie angegeben, Ionenquellentemperatur 220–240 °C. – Die Arbeitsweise der präparativen Schicht-Chromatographie (PSC) mit 48 cm \times 20 cm Kieselgelplatten (Schichtdicke 1 mm) wurde früher¹²⁾ beschrieben.

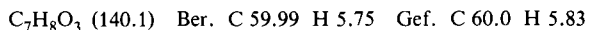
Sensibilisierte Photooxidationen

4-Oxatricyclo[3.3.0.0^{2,8}]oct-6-en-3-on*) (**4**): Zu einer Lösung von 300 mg (2.42 mmol) Bicyclo[3.1.0]hex-2-en-endo-6-carbonsäure³⁾ (**5a**) in 25 ml Dichlormethan gab man 300 mg mit Bengalrosa beladenes⁶⁾ und nachträglich gepulvertes Merrifield-Harz und belichtete diese Suspen-

*) Diese in Lit.²⁾ beschriebene Verbindung wird dort 2-Oxatricyclo[3.3.0.0^{4,6}]oct-7-en-3-on benannt.

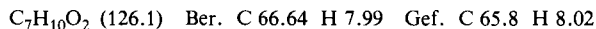
sion in einer 1.5 cm dicken zylindrischen Zelle (Durchmesser 4.3 cm) unter Durchleiten eines lebhaften O₂-Stromes 9 h aus ca. 6 cm Entfernung unter Wasserkühlung mit einer 12 V/100 W-Osram-Halogen-Bellaphot-Wolframdrahtlampe. Man filtrierte das Harz ab und schüttelte das Filtrat so lange mit verd. wäßriger Natriumhydrogensulfidlösung, bis die Iodausscheidung mit methanolischer angesäuertes Kaliumiodidlösung ausblieb. Die stark eingeeengte Reaktionsmischung wurde durch PSC an einer Platte mit Chloroform als Laufmittel getrennt. Aus der intensiven Zone (R_F 0.26 – 0.55) isolierte man 139 mg (47%) **4** als farbloses Öl. Die Eigenschaften dieser Verbindung werden weiter unten angegeben.

4-Hydroxybicyclo[3.1.0]hex-2-en-endo-6-carbonsäure (11a): In einer 1.8 cm dicken zylindrischen Zelle von 8.4 cm Durchmesser belichtete man 1.20 g (9.7 mmol) **5a** und 2.0 g gepulvertes Bengalrosa-Harz in 100 ml Dichlormethan bei 15 °C unter Wasserkühlung 9 h mit zwei 24 V/150 W-Osram-Concentra-Wolframdrahtlampen, versetzte das Filtrat mit 10 ml Dimethylsulfid und ließ über Nacht stehen. Nach Einengen auf 50 ml fielen beim Kühlen auf –18 °C 560 mg (41%) farblose Kristalle, die nach Kristallisation aus Isopropylalkohol/Heptan 510 mg (37%) vom Schmp. 131 – 132 °C gaben. – ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 1.6 – 2.4 (mehrere m, 3H, Cyclopropyl-H), 4.62 (breites s, 1H, 4-H), 5.83 (mc, 2H, 2-, 3-H), 7.22 (breit, 2H, OH). – IR (KBr): 1682 cm⁻¹ (C=O). (<10⁻³ M in CCl₄, d = 30 mm): OH bei 3610 sh, 3594, 3525 cm⁻¹. – MS (18 eV): m/e = 140 (M⁺, 4%), 139 (3), 123 (24), 122 (43), 112 (2), 111 (2), 105 (2), 95 (97), 94 (100), 84 (2), 81 (2), 79 (5), 78 (7), 66 (34). – (70 eV): m/e = 140 (<1%, M⁺), 139 (1), 122 (16), 121 (4), 111 (2), 105 (4), 97 (6), 95 (100), 94 (61), 93 (5), 85 (6), 83 (8), 81 (7), 78 (22), 77 (61), 68 (11), 67 (27), 66 (60), 65 (2), 55 (19), 53 (9), 52 (9), 51 (23), 50 (12), 41 (30), 39 (45).

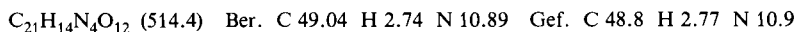


Versuchte Tosylierung von 11a: 200 mg (1.43 mmol) **11a** und 246 mg (1.29 mmol) *p*-Toluolsulfonfylchlorid in 10 ml Pyridin wurden 24 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde mit 10 ml Wasser verdünnt und unter Eiskühlung mit verd. Schwefelsäure angesäuert, dreimal ausgeethert und das Konzentrat der Etherauszüge durch PSC an einer Platte mit Chloroform/Aceton (4:1) getrennt. Die intensivste Zone gab 43.0 mg (25%) farbloses **4**, identifiziert durch IR- und NMR-Spektrum. Alle übrigen Zonen wurden wegen zu geringer Menge verworfen.

4-Hydroxybicyclo[3.1.0]hex-2-en-endo-6-methanol (11b): Wie für **11a** beschrieben, belichtete man 1.20 g (10.91 mmol) Bicyclo[3.1.0]hex-2-en-endo-6-methanol⁷⁾ (**5b**) und 1.20 g Bengalrosa-Harz 24 h in 100 ml O₂-durchströmtem Dichlormethan. Auf das Filtrat ließ man 12 h 10 ml Dimethylsulfid einwirken und trennte den Rückstand durch PSC an 4 Platten mit Chloroform/Methanol (9:1). Aus der intensivsten Zone wurden mit Methanol 607 mg Öl eluiert. Destillation bei 0.1 Torr gab 363 mg (27%) vom Sdp. 104 °C. – ¹H-NMR (60 MHz, [D₆]Aceton): δ = 1.20 – 1.95 (mehrere m, 2H, 5-, 6-H?), 2.20 (mc, 1H, 1-H?), 3.30 (quasi-d, J = 7 Hz, 2H, CH₂), 3.78 (breit, 2H, OH), 4.24 (mc, 1H, 2-H), 5.80 (mc, 2H, 3-, 4-H). – IR (10⁻³ M in CCl₄, d = 30 mm): OH bei 3614 und 3594 cm⁻¹. – MS (17.5 eV): m/e = 108 (13%, M⁺ – 18), 79 (96), 66 (100). – (70 eV): 108 (5%, M⁺ – 18), 107 (4), 91 (1), 89 (1), 79 (100), 78 (26), 77 (67), 66 (54), 65 (8), 63 (7), 53 (13), 52 (17), 51 (23), 50 (16), 39 (27), 29 (7), 27 (18).



Bis(3,5-dinitrobenzoat): Schmp. 187 – 188 °C (aus Aceton). – MS (16.5 eV, auszugsweise): m/e = 514 (M⁺, <1%), 302 (100).



11b aus 11a: Eine Lösung von 300 mg (2.14 mmol) **11a** in 5 ml Methanol wurde bis zum Bestehenbleiben der gelben Farbe mit etherischer Diazomethanlösung versetzt, eingeeengt und der ölige Rückstand in 20 ml trockenem Ether bei Raumtemp. zu einer gerührten Suspension von 500 mg Lithiumaluminiumhydrid in 25 ml Ether getropft. Man kochte 1 h unter Rückfluß und vernichte-

te das überschüssige Hydrid durch langsame Zugabe einer Lösung von 20 g Kaliumnatriumtartrat in 40 ml Wasser. Man rührte bis zur klaren Lösung, trennte die Phasen und extrahierte die wäßrige kontinuierlich 1 d mit Ether. Das Konzentrat der beiden Oberphasen chromatographierte man an 2 Platten mit Chloroform/Methanol (9:1). Aus der mit Iod sichtbar gemachten intensiven Zone erhielt man 141 mg (46%) Öl, dessen IR- und NMR-Spektren mit denen des vorher beschriebenen Produktes **11b** übereinstimmen.

Konkurrenzversuch: Eine Lösung von je 150 mg (1.21 mmol) **5a** und Bicyclo[3.1.0]hex-2-endo-6-carbonsäure (**9**) in 100 ml O₂-durchströmtem Dichlormethan belichtete man wie für **11a** beschrieben unter Zusatz von 1.20 g Bengalrosa-Harz 3 h bis zu 48% Umsatz. Das Filtrat ließ man über Nacht mit 10 ml Dimethylsulfid stehen, veresterte den Eindampfrückstand mit Diazomethan und trennte das Gemisch durch PSC an einer Platte mit Chloroform/Methanol (9:1) in zwei Zonen. Die schneller laufende gab 173 mg Gemisch der Methylester der Ausgangsverbindungen im Verhältnis 60.7 *exo*: 39.3 *endo* [durch NMR-Integration der Signale bei δ 3.57 (*exo*) bzw. 3.43 (*endo*)]. In einem analogen Experiment (150 min Belichtungsdauer) bestimmte man das *exo*/*endo*-Verhältnis im zurückgewonnenen Ausgangsmaterial nach Veresterung anhand der reinen Standardsubstanzen gaschromatographisch (Apiezon L, 110 °C, N₂ als Trägergas) zu 52.3:47.7.

Darstellung von **4** aus **12**

exo-8-Brom-2-oxatricyclo[3.3.0.0^{4,6}]octan-3-on (**12**)⁹⁾: Zu einer Lösung von 18.00 g (0.142 mol) **5a** in 900 ml wäßriger NaHCO₃-Lösung (0.5 M) tropfte man bei 5 °C unter kräftigem Rühren innerhalb 4 h eine Lösung von 7.7 ml (0.14 mol) Brom und 17.1 g Kaliumbromid in 450 ml Wasser so zu, daß die Bromfärbung an der Eintropfstelle augenblicklich verschwand. Den Niederschlag nahm man in 700 ml Ether auf, wusch mit Natriumthiosulfatlösung und dann mit gesätt. Kochsalzlösung. Den Eindampfrückstand kristallisierte man aus Aceton/Pentan. Bei 3 °C fielen 17.90 g (62%) farblose Kristalle, Schmp. 87–89 °C (Lit.⁹⁾ 82 °C). Den Rückstand der Mutterlauge sowie des Etherextraktes der wäßrigen Reaktionslösung (zusammen 7.53 g) trennte man an einer 48 cm hohen und 5 cm dicken Kieselgelsäule (0.2–0.55 mm Korngröße) mit Toluol/Ethylacetat (5:1). Der Rückstand der schneller laufenden Zone ($R_F = 0.47$ bei DC im gleichen Laufmittel) gab nach Kristallisation aus Aceton/Pentan weitere 3.54 g, Schmp. 87–89 °C. Gesamtausb. 21.44 g (74%). – ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): $\delta = 2.20$ (mc, 2H), 2.47 (mc, 2H), 3.22 (mc, 1H), 4.27 (mc, 1H, 8-H), 4.90 (mc, 1H, 1-H). – IR (KBr): 3060 (3000, 2940, 2870), 1760 (CO), 1448, (1360), 1345, 1320, 1308, 1300, (1283, 1265), 1220 (1200), 1185, 1178, 1150, 1098, 1050, 1013, 990, 973, 950, 920, 902, 865, 825, 798, 775, (740), 700, (680), 613, 475 cm⁻¹. – (CCl₄, $d = 0.1$ mm): Zwei Banden von vergleichbarer Intensität bei 1798 und 1780 cm⁻¹ (CO). – (CHCl₃, $d = 0.1$ mm): (1800), 1775 sh, 1765 cm⁻¹ (CO). – MS (70 eV, 54 °C): $m/e = 204$, 202 (11%, M⁺), 186, 184 (3), 175, 173 (13, M⁺ – CO – H), 159, 157 (3), 147, 145 (7), 123 (100, M⁺ – Br), 122 (36), 121, 119 (23, M⁺ – C₄H₃O₂), 105 (4), 96 (8), 95 (26, 123 – CO), 94 (10), 83 (25, M⁺ – C₃H₄Br), 81 (6), 79 (23, 123 – CO₂), 78 (10), 77 (20), 68 (18), 67 (16), 66 (18), 65 (26), 55 (8), 53 (5), 52 (6), 51 (11), 50 (6), 41 (7), 39 (21).

exo-6-Brom-4-oxatricyclo[3.2.1.0^{2,7}]octan-3-on (**13**): Die zweite Zone der Chromatographie des Gemisches der Bromlactone (DC- $R_F = 0.36$, Toluol/Ethylacetat 5:1) gab bei der Kristallisation aus Aceton/Petrolether 4.00 g (14%) farblose Kristalle, Schmp. 94–96 °C (Lit.⁹⁾ 91 °C, Lit.^{8b)} 89–90.5 °C). – ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.73$ –2.83 (mehrere m, 5H), 4.25 (verbr. s, 1H, 6-H), 4.63 (mc, 1H, 5-H). – IR (KBr): 3090 (2990, 2970, 2940), 1757, 1728 (CO), (1430), 1380, 1355, 1330, 1315, 1230, 1215, (1200), (1165), 1095, 1045, 1020, 1000, 955, (925, 885, 860), 845, 810, 765, 730, 660, 607, (505, 455, 420) cm⁻¹. – (CCl₄, $d = 0.1$ mm): 1760 cm⁻¹ (CO). – (CHCl₃, $d = 0.1$ mm): 1740 cm⁻¹ (CO). – MS (70 eV, 66 °C): $m/e = 204$, 202 (22%, M⁺), 176, 174 (5, M⁺ – CO), 161, 159 (11), 148, 146 (1), 134, 132 (19), 133 (10), 131 (9), 123 (44,

M⁺ - Br), 122 (2), 95 (100, M⁺ - Br - CO), 81 (7), 79 (17), 77 (17), 67 (14), 65 (8), 53 (10), 52 (6), 51 (11), 50 (6), 41 (7), 39 (14).

4 aus 12: Eine Lösung von 4.13 g (20.3 mmol) **12** in 5 ml Acetonitril wurde tropfenweise mit 6.88 g (45.2 mmol) 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en versetzt und 16 h auf 45–50 °C erwärmt. Man setzte 30 ml 1 N H₂SO₄ zu, etherte aus, wusch die Extrakte sorgfältig mit Natriumhydrogencarbonat- und gesätt. Natriumsulfatlösung und trocknete über Magnesiumsulfat. Nach Abziehen der Hauptmenge Ether wurde das Konzentrat im Kugelrohr destilliert, Auswaage 1.45 g (58%), Sdp. 90 °C/0.01 Torr (Lit.²⁾: keine Angaben. - ¹H-NMR (60 und 90 MHz, CDCl₃): δ = 2.53 (mc, 2H, 2- und 8-H), 3.29 (symmetrisches 4-Linien-Multiplett, 1H, 1-H), 5.20 (mc, symmetr., 1H, 5-H), 5.94 (mc, 1H, 6-H), 6.20 (mc, 1H, 7-H). Doppelresonanzexperimente: Einstrahlung bei 2.53 ppm vereinfacht die mc bei 6.20 und 5.94 zum AB-Teil eines ABX-Systems mit J_{AB} ≈ 5.6, J_{AX} ≈ 0.4, J_{BX} ≈ 1.8 Hz, der X-Teil bei 5.20 bleibt unverändert und behält seine zusätzliche Aufspaltung durch 1-H bei, das Signal bei 3.29 (1-H) vereinfacht sich zu einem Dublett. Einstrahlung bei 5.20 ppm (5-H) vereinfacht die Signale der olefinischen Protonen und beeinflusst das m für 1-H, die Signale für 2- und 8-H bleiben unverändert. Einstrahlung bei 3.29 ppm (1-H) beeinflusst die Signale für 2-, 5-, 7- und 8-H. - ¹³C-NMR (22.63 MHz, CDCl₃, Multiplizitäten aus off-resonance-entkoppeltem Spektrum): δ = 34.50 (d), 38.84 (d) und 39.03 (d) für C-4, -5 und -6, 84.60 (d, C-1), 133.47 (d) und 133.67 (d) für C-7 und -8, 172.37 (s, C=O). - IR (Film): 3070, (3000), (1790), 1755 (C=O), 1340, 1310, 1255, 1175, 1085, 1005, 975, 958, 935, 925, (870), 820, 795, 765, 750 (700) cm⁻¹. - MS (70 eV): m/e = 122 (23%, M⁺), 94 (25, M⁺ - CO), 78 (15), 77 (5), 68 (9), 66 (100), 65 (17), 52, 51, 50 (je 14), 40 (15), 39 (24). Das pulverisierte Polymere von **4** zeigt breite IR-Banden bei 3420, 1720 (CO), 1630, 1165 und 1020 cm⁻¹.

Cycloaddition von 4 an 1,3-Diphenylisobenzofuran (14): 340 mg (2.78 mmol) **4** und 771 mg (2.78 mmol) **14** wurden in 10 ml Toluol 6 h auf 80 °C erwärmt. Der beim Abkühlen ausgeschiedene Feststoff wurde durch PSC an 6 Platten mit Toluol/Ethylacetat (5:1) in zwei Zonen getrennt.

rel-(1S,2S,10S,16S)-2,9-Diphenyl-2,9-epoxy-15-oxapentacyclo[8.6.0.0^{3,8}.0^{11,13}.0^{12,16}]hexadeca-3,5,7-trien-14-on ¹³⁾ (**15**): Aus der schnelleren Zone (R_F = 0.62) erhielt man 415 mg (38%) farblose Kristalle, Schmp. 289 °C (Zers., Gelbfärbung, aus Benzol/Pentan). - ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 1.87 (2-Linien-mc, 2H, 11-, 13-H), 2.83 (mc, 1H, 12-H), AB (δ_A = 3.37, δ_B = 3.05, J_{AB} = 5.6 Hz, 1-, 10-H), 4.72 (d, J = 5 Hz, 16-H), 7.14 (breites s, 4H, Phenylen-H), 7.35–7.90 (mehrere m, 10H, Phenyl-H). - IR (KBr): (3050, 3020, 2990), 1765 (CO), 1600, 1490, 1455, 1445, 1348, 1335, 1320, 1295, 1262, 1190, 1177, (1155), 1120, (1073), 1020, 995, 980, 970, 950, (930), 910, 845, (824), 795, 768, (759), 750, 702, 655, 638, (558, 505, 475, 430) cm⁻¹. - MS (70 eV, 228 °C): m/e = 392 (3%, M⁺), 374 (0.1, M⁺ - H₂O), 347 (<1), 270 (100, M⁺ - C₇H₆O₂), 253 (1), 252 (1), 241 (11), 240 (2), 239 (3), 193 (3), 165 (5), 135 (<1), 105 (5), 77 (2). - UV (Ethanol): λ_{max} (lg ε) = 211 (4.20), 251 (2.98), 257 (3.08), 263 (3.11), 270 (2.97), 304 pl (2.34), 396 pl nm (1.86).

C₂₇H₂₀O₃ (392.5) Ber. C 82.63 H 5.14 Gef. C 82.41 H 5.23

rel-(1S,2R,10S,16S)-2,9-Diphenyl-2,9-epoxy-15-oxapentacyclo[8.6.0.0^{3,8}.0^{11,13}.0^{12,16}]hexadeca-3,5,7-trien-14-on ¹³⁾ (**16**): Aus der zweiten Zone (R_F = 0.45) erhielt man 480 mg (44%) farblose Kristalle, Schmp. 234–235 °C (Zers., Gelbfärbung, aus Benzol/Pentan). - ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 1.50–2.20 (mehrere m, 3H, 11-, 12-, 13-H), AB (δ_A = 3.85, δ_B = 3.62, ³J_{AB} = 7.4 Hz, 1-, 10-H), 4.90 (mc, 1H, 16-H), 6.80–7.90 (mehrere m, 14H, Aromaten-H). - IR (KBr): (3050, 3030, 2980, 2945), 1770 sh, 1753 (CO), 1495, 1458, 1445, (1380), 1360, 1315, (1220), 1200, 1120, (1085), 1070, 1005, 985, 965, 910, 880, 820, 775, 762, 750, 702, 655, 618 cm⁻¹. - MS (70 eV, 184–214 °C): m/e = 392 (5%, M⁺), 374 (0.5), 347 (2), 346 (1), 330 (2), 329 (1),

270 (100), 269 (5), 253 (2), 252 (2), 241 (12), 240 (2), 239 (3), 226 (1), 215 (1), 193 (4), 165 (6), 135 (1), 105 (9), 77 (3), 45 (2). – UV (Ethanol): λ_{\max} (lg ϵ) = 214 (4.08), 251 (2.78), 257 (2.92), 263 (2.93), 270 (2.69), 288 nm (1.96).

$C_{27}H_{20}O_3$ (392.5) Ber. C 82.63 H 5.14 Gef. C 82.30 H 5.12

Cycloaddition von 4 an Tetraphenylcyclopentadienon (17): 180 mg (1.47 mmol) **4**, 580 mg (1.51 mmol) **17** und 20 mg Hydrochinon kochte man in 3 ml Tetrachlormethan 6 h unter Rückfluß. Den farblosen Eindampfrückstand trennte man durch PSC an 6 Platten mit Toluol/Ethylacetat (5:1).

rel-(1R,2R,3S,9S)-1,10,11,12-Tetraphenyl-4-oxapentacyclo[8.2.1.0^{2,9}.0^{3,7}.0^{6,8}]tridec-11-en-5,13-dion¹³ (19): Die erste Zone (R_F = 0.52) gab 520 mg (70%) farblose Kristalle, Schmp. 252–254 °C (Zers., Gasentwicklung, aus Ethylacetat). – ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 2.23 (mc, 2H, 6-, 8-H), 2.82 (mc, 1H, 7-H), AB (δ_A = 3.84, δ_B = 3.38, $^3J_{AB}$ = 6.8 Hz, 2-, 9-H), 4.84 (d, J = 5 Hz, 3-H), 6.33–7.73 (mehrere m, 20H, Phenyl-H). – IR (KBr): 3050, 3020, (2990), 1771 (CO), 1759 (CO), 1600, 1495, 1440, (1365), 1335, 1320, (1295, 1255), 1190, 1120, 1068, 1020, 1000, 990, 960, 815, (775, 757), 740, 698, (605), 568, 535 cm⁻¹. – MS (70 eV, 224 °C): m/e = 506 (0.02%, M⁺), 478 (100, M⁺ – CO), 460 (0.8), 451, 450 (je 0.8), 434 (1), 433, 432, 431, 421 (je ca. 1.5), 419, 407, 406 (je 1), 396 (53), 395 (27), 394 (13), 385 (15), 383 (21), 318 (21), 178 (14), 91 (10). – UV (Ethanol): λ_{\max} (lg ϵ) = 204 (5.32), 206 sh (5.29), 220 pl (4.55), 253 (4.31, mit Feinstruktur), 270 pl nm (4.16).

$C_{36}H_{26}O_3$ (506.6) Ber. C 85.35 H 5.17 Gef. C 84.91 H 5.29

rel-(1S,2R,3S,9S)-1,10,11,12-Tetraphenyl-4-oxapentacyclo[8.2.1.0^{2,9}.0^{3,7}.0^{6,8}]tridec-11-en-5,13-dion¹³ (18): Aus der folgenden Zone (R_F = 0.42) isolierte man 75 mg (10%) farblose Kristalle, Schmp. 227 °C (Zers., Gasentwicklung, aus Essigester). – ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 2.24 (mc, 2H, 6-, 8-H), 3.28 (mc, 1H, 7-H), 3.80 (mc, 2H, 2-, 9-H), 5.64 (d, J = 4.8 Hz, 3-H), 6.43–7.80 (mehrere m, 20H, Phenyl-H). – IR (KBr): (3050, 3025, 2923, 2910), 1733 (CO), (1600), 1495, 1442, 1175, 1115, 1075, 1020, 1005, 995, 960, (940), 915, 825, 774, 753, 735, 700, 640, 570, 515 cm⁻¹. – MS (70 eV): m/e = 478 (100%, M⁺ – 28), 460 (1), 450 (1), 434, 433, 432, 431 (je 2), 422, 421, 420, 419, 417, 408, 407 (je 1), 406 (2), 396 (64), 395 (30), 383 (25), 318 (28). – UV (Ethanol): λ_{\max} (lg ϵ) = 204 (5.32), 206 sh (5.27), 220 pl (4.62), 253 (4.23, mit Feinstruktur), 270 pl nm (4.22).

$C_{36}H_{26}O_3$ (506.6) Ber. C 85.35 H 5.17 Gef. C 85.39 H 5.27

exo-8-(Phenylthio)-2-oxabicyclo[3.3.0]oct-6-en-3-on¹⁰ (21): Eine Mischung von 1.26 g (11.4 mmol) Thiophenol und 0.70 g (5.7 mmol) **4** wurde 2 h auf 130 °C gehalten. Der abgekühlte Ansatz wurde mit überschüssiger Natriumcarbonatlösung versetzt und ausgeethert. PSC an 6 Platten mit Toluol/Ethylacetat (5:1) gab 6 Zonen. Die Produkte der fünf schwachen Zonen konnten nicht identifiziert werden. Aus der intensivsten isolierte man 0.50 g (37%) farblose Kristalle, Schmp. 53.5–54 °C (aus Pentan, Lit.¹⁰: keine Angabe). – ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): AB-Teil eines ABX-Systems, δ_A = 2.39 (4-H_{endo}), δ_B = 2.70 (4-H_{exo}), $^2J_{AB}$ = –18, $^3J_{AX}$ = 1.4, $^3J_{BX}$ = 9.8 Hz; δ = 3.50 (mc, X-Teil?, 5-H), 4.38 (breites s, 1H, 8-H), 5.05 (d, $^3J_{1,5}$ = 5.6 Hz, 1-H), 5.80 (mc, 2H, 6-, 7-H), 7.40 (mc, 5H, Phenyl-H). – IR (KBr): 3050, 2960, 2925, 1765 (C=O), 1575, 1476, 1435, 1411, 1348, 1335, 1290, 1230, 1172, 1145, 1085, 1047, 1012, 985, 890, 875, 815, 740, 683, 649, 545, 498, 470 cm⁻¹. – MS (70 eV, 107 °C): m/e = 232 (100%, M⁺), 203 (2), 187 (1), 175 (2), 149 (2), 147 (1), 123 (11, M⁺ – C₆H₅S), 122 (28, M⁺ – C₆H₅SH), 110 (16, C₆H₅SH), 109 (9), 95 (15), 94 (6), 81 (24), 77 (6), 67 (8), 65 (8).

$C_{13}H_{12}O_2S$ (232.3) Ber. C 67.22 H 5.21 S 13.80 Gef. C 66.90 H 5.27 S 13.45

- 1) Teile dieser Arbeit sind der Diplomarbeit *H. Libera*, Univ. Duisburg 1981, entnommen.
- 2) *S. M. Ali, C. B. Chapleo, M. A. W. Finch, S. M. Roberts, G. T. Woolley, R. J. Cave* und *R. F. Newton*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1980**, 2093.
- 3) *J. Meinwald, S. S. Labana* und *M. S. Chadha*, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 582 (1963).
- 4) *K. Gollnick* und *H.-J. Kuhn*, *Ene Reactions with Singlet Oxygen* in *H. H. Wasserman* und *R. W. Murray*, *Singlet Oxygen*, Acad. Press, New York 1979; *L. M. Stephenson*, *Tetrahedron Lett.* **21**, 1005 (1980), und dort zit. Literatur; *B. Grdina, M. Orfanopoulos* und *L. M. Stephenson*, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 3111 (1979), und dort zitierte Literatur.
- 5) *E. Klein* und *W. Rojahn*, *Chem. Ber.* **98**, 3045 (1965); *K. Gollnick* und *G. Schade*, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 2335; *K. Gollnick, S. Schroeter, G. Ohloff, G. Schade* und *G. O. Schenck*, *Liebigs Ann. Chem.* **687**, 14 (1965); *G. O. Schenck, K. Gollnick, G. Buchwald, G. Ohloff, G. Schade* und *S. Schroeter*, *Angew. Chem.* **76**, 582 (1964); s. aber auch *L. A. Paquette, C. C. Liao, D. C. Liotta* und *W. E. Fristad*, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 6412 (1976).
- 6) *E. C. Blossey, D. C. Neckers, A. L. Thayer* und *A. P. Schaap*, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 5822 (1973).
- 7) *A. S. Bloss, P. R. Brook* und *R. M. Ellam*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1973**, 2165.
- 8) 8a) *B. Föhlisch*, *Chem. Ber.* **97**, 88 (1964). – 8b) *J. Warkentin, E. Singleton* und *J. F. Edgar*, *Can. J. Chem.* **43**, 3456 (1965).
- 9) *B. Gerding*, Diplomarbeit, Univ. Bochum 1977.
- 10) *C. B. Chapleo, M. A. W. Finch, S. M. Roberts, G. T. Woolley, R. R. Newton* und *D. W. Selby*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1980**, 1847.
- 11) *K. Griesbaum*, *Angew. Chem.* **82**, 276 (1970); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **9**, 273 (1970); *M. Christl, R. Lang, R. Herbert* und *G. Freitag*, *Angew. Chem.* **92**, 465 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 457 (1980).
- 12) *D. Döpp*, *Chem. Ber.* **109**, 3849 (1976).
- 13) Stereochemische Bezeichnung nach Regel E 3.2 aus IUPAC, *Nomenclature of Organic Chemistry*, Sect. A, B, C, D, E, F und H, Herausgeber *J. Rigaudy* und *S. P. Klesney*, Pergamon Press, Oxford 1979.

[165/81]