

Chem. Ber. 115, 355–380 (1982)

## Synthese von 3-Oxo-8-oxabicyclo[3.2.1]oct-6-en-2-carbonitrilen aus $\gamma$ -Brom- $\beta$ -oxonitrilen und Furan via [4 + 3]-Cycloaddition von 1-Cyanoallylium-2-olaten

Baldur Föhlisch\*, Rolf Herter<sup>1)</sup>, Elisabeth Wolf<sup>2)</sup>, John J. Stezowski<sup>3)</sup> und Emil Eckle<sup>3)</sup>

Institut für Organische Chemie, Biochemie und Isotopenforschung der Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80

Eingegangen am 10. April 1981

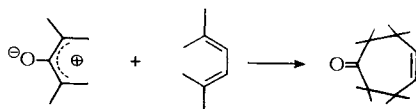
Verschiedene  $\gamma$ -Brom- $\beta$ -oxonitrile **3** reagieren in Gegenwart von Silberoxid mit Furan stereoselektiv zu den Titelverbindungen **7**. Befriedigende Ausbeuten werden nur mit solchen Bromiden **3** erhalten, deren  $\gamma$ -Kohlenstoff tertiär ist oder die sowohl am  $\alpha$ - als auch  $\gamma$ -Kohlenstoff monoalkyliert sind (**3c**, **e–h**). Die Befunde werden durch eine [4 + 3]-Cycloaddition von intermediären 1-Cyanoallylium-2-olaten (**14**) an das 1,3-Dien-System des Furans erklärt. Mit cyclischen  $\gamma$ -Brom- $\beta$ -oxonitrilen (**6**) wurden zwei Typen von Cycloaddukten beobachtet: 3-Brom-3-methyl-2-oxocyclohexanecarbonitril (**6b**) und 3-Brom-2-oxocyclododecanecarbonitril (**6d**) reagieren zu den tricyclischen [4 + 3]-Cycloaddukten **10b** und **d**, Analoga der Bicyclen **7**. Bei 3-Brom-2-oxocyclohexanecarbonitril (**6a**) und 3-Brom-5-*tert*-butyl-2-oxocyclohexanecarbonitril (**6e**) wurde jedoch der Carbonyl-Sauerstoff mit einem  $\alpha$ -Kohlenstoffatom des Furans verknüpft, wobei die tricyclischen [3 + 2]-Cycloaddukte **12Aa** und **Ae** entstanden. Die Struktur von *endo*-2,*endo*-4-Dimethyl-3-oxo-8-oxabicyclo[3.2.1]oct-6-en-*exo*-2-carbonitril (**7e $\alpha$** ) wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse bestimmt.

### Synthesis of 3-Oxo-8-oxabicyclo[3.2.1]oct-6-ene-2-carbonitriles from $\gamma$ -Bromo- $\beta$ -oxonitriles and Furan via [4 + 3] Cycloaddition of 1-Cyanoallylium-2-olates

Some  $\gamma$ -bromo- $\beta$ -oxonitriles **3** react with furan in the presence of silver oxide to form stereoselectively the title compounds **7**. Satisfying yields are obtained only with those bromides **3**, whose  $\gamma$ -carbon is tertiary or which are monoalkylated both at the  $\alpha$ - and  $\gamma$ -carbon atoms. The results are explained by a [4 + 3] cycloaddition of 1-cyanoallylium-2-olate intermediates (**14**) to the 1,3-diene system of the furan. With cyclic  $\gamma$ -bromo- $\beta$ -oxonitriles (**6**) two types of cycloadducts were observed: 3-bromo-3-methyl-2-oxocyclohexanecarbonitrile (**6b**) and 3-bromo-2-oxocyclododecanecarbonitrile (**6d**) form the tricyclic [4 + 3] cycloadducts **10b** and **d**, analogs of the bicyclic adducts **7**. With 3-bromo-2-oxocyclohexanecarbonitrile (**6a**) and 3-bromo-5-*tert*-butyl-2-oxocyclohexanecarbonitrile (**6e**), however, the carbonyl oxygen is connected with an  $\alpha$ -carbon of the furan to give the tricyclic [3 + 2] cycloadducts **12Aa** and **Ae**. The structure of *endo*-2,*endo*-4-dimethyl-3-oxo-8-oxabicyclo[3.2.1]oct-6-ene-*exo*-2-carbonitrile (**7e $\alpha$** ) was determined by X-ray analysis.

Die reduktive Enthalogenerung von  $\alpha, \alpha'$ -Dibromketonen in Gegenwart von 1,3-Dienen hat einen eleganten Weg zu Cycloheptenonen eröffnet<sup>4,5)</sup>. Als reaktive Zwischenstufen werden Allylium-2-olate – meist als „Oxallyle“ bezeichnet – und 2-Hydroxyallyl-Kationen angenommen, welche mit dem 1,3-Dien in einer [4 + 3]-Cycloaddition reagieren<sup>6)</sup>.

Chem. Ber. 115 (1982)



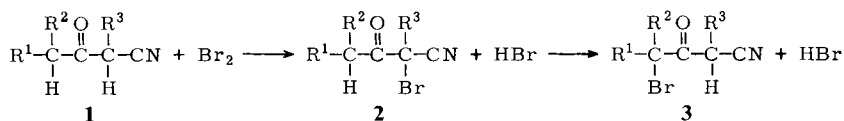
Allylium-2-olate wurden auch als Zwischenstufen bei Reaktionen einiger  $\alpha$ -Monohalogenketone unter dehydrohalogenierenden Bedingungen diskutiert<sup>7)</sup>. Zu Beginn unserer Arbeiten fanden wir jedoch nur ein einziges [4 + 3]-Cycloaddukt aus einem Monohalogenketon (1-Chlor-1,3-diphenyl-2-propanon mit Furan) in der Literatur beschrieben<sup>8)</sup>. Inzwischen gelang es uns<sup>9)</sup> sowie *Mann* und *Usmani*<sup>10)</sup>, aus weiteren  $\alpha$ -Brom- und  $\alpha$ -Chlorketonen [4 + 3]-Cycloaddukte zu erhalten. *Matzinger* und *Eugster* berichteten über ein Cycloaddukt aus 2-Chlorcyclohexanon und dem hochreaktiven 3,4-Dimethoxyfuran<sup>11)</sup>.

Bei Versuchen, aus  $\gamma$ -Halogen- $\beta$ -oxocarbonsäureestern und -nitrilen akzeptorsubstituierte Allylium-2-olate zu erzeugen, erhielten wir aus 4-Brom-2-methyl-3-oxopentannitril und Furan in Gegenwart von Silberoxid ein Gemisch stereoisomerer 8-Oxobicyclo[3.2.1]oct-6-ene, welches sich als Ergebnis einer [4 + 3]-Cycloaddition eines 1-Cyanallylium-2-olates (**14**,  $R^1 = R^3 = \text{CH}_3$ ,  $R^2 = \text{H}$ ) an Furan einordnen ließ<sup>12)</sup>.

Wir berichten jetzt über Reaktionen weiterer  $\gamma$ -Brom- $\beta$ -oxonitrile mit Furan in Gegenwart von Silberoxid, die zur Abgrenzung des Anwendungsbereichs untersucht wurden.

### Synthese und Bromierung der $\beta$ -Oxonitrile

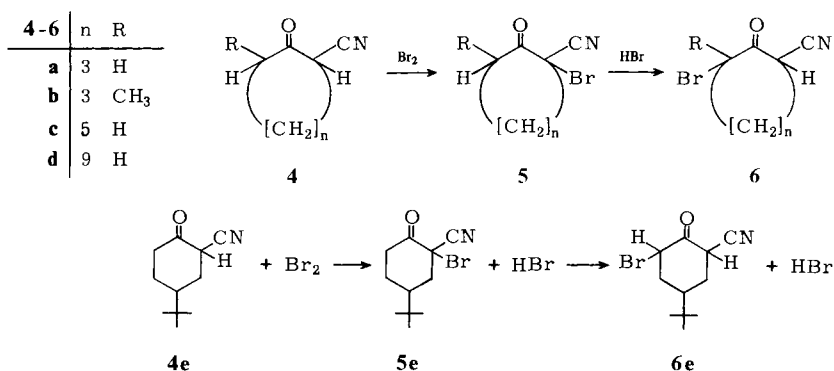
Das strukturell einfachste  $\beta$ -Oxonitril **1a** ist sehr instabil und in analysenreiner Form nicht bekannt<sup>13)</sup>; dennoch konnten wir eine Bromierung mit dem rohen 3-Oxobutanitril durchführen, welches durch saure Hydrolyse von 3-Amino-2-butennitril einfach zugänglich ist<sup>13)</sup>. Verschiedene Synthesen von  $\beta$ -Oxonitrilen sind beschrieben<sup>14)</sup>. Wir stellten die Verbindungen **1b–h** durch Kondensation eines Carbonsäure-ethylesters  $R^1R^2\text{CHCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  mit einem Alkannitril  $R^3\text{CH}_2\text{CN}$  in Gegenwart stöchiometrischer Mengen Natriumhydrid<sup>15)</sup> her. Zwar sind die Ausbeuten nach dieser Methode manchmal etwas niedriger als bei den in der Literatur beschriebenen Verfahren, doch ist der experimentelle Aufwand geringer.



1-3	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
<b>a</b>	H	H	H
<b>b</b>	CH <sub>3</sub>	H	H
<b>c</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H
<b>d</b>	H	H	CH <sub>3</sub>
<b>e</b>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>

1-3	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
<b>f</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>
<b>g</b>	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
<b>h</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
<b>i</b>	CH <sub>3</sub>	H	Br

Die cyclischen  $\beta$ -Oxonitrile **4a**, **b** und **e** wurden nach den in der Literatur beschriebenen Synthesen gewonnen<sup>16–18</sup>. Zur Synthese von **4c** und **d** wurden Cyclooctanon bzw. Cyclododecanon mit Chlorsulfonylisocyanat/Dimethylformamid<sup>19</sup> cyaniert.



Alle  $\beta$ -Oxonitrile wurden durch elementares Brom in Benzol in kinetisch kontrollierter Reaktion in  $\alpha$ -Stellung bromiert. Die  $\alpha$ -Bromide **2** bzw. **5** wurden jedoch nicht isoliert, sondern in der HBr-sauren Lösung gehalten, wobei sie sich zu den thermodynamisch stabileren  $\gamma$ -Bromiden **3** bzw. **6** umlagerten<sup>12</sup>). Das einzige  $\gamma$ -Bromid, welches nach dieser Methode nicht rein erhalten werden konnte, war das thermisch sehr labile (HBr-Eliminierung) methylierte Cyclohexancarbonitril **6b**. In diesem Fall führten wir die Bromierung in Gegenwart von Calciumcarbonat<sup>20</sup> durch, um das entstehende HBr zu binden, wobei laut <sup>1</sup>H-NMR (Dublett der Methylprotonen) ausschließlich das  $\alpha$ -Bromid **5b** gebildet wurde. Beim Stehenlassen während der Kristallisation lagerte sich das  $\alpha$ -Bromid **5b** in das  $\gamma$ -Bromid **6b** um, welches allein auskristallisierte. Vermutlich reichen hier bereits Spuren von HBr aus, um die Umlagerung in Gang zu bringen.

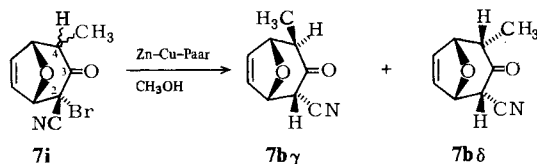
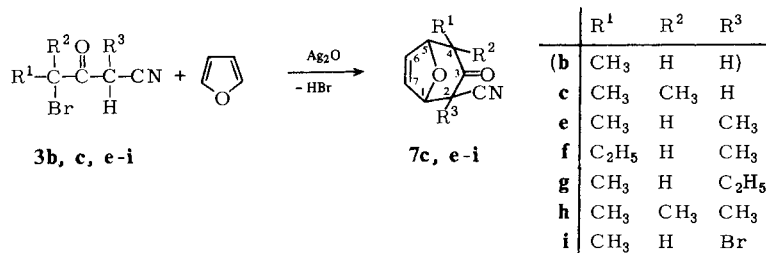
Im Gegensatz zu **1a** ist das Bromid **3a** bemerkenswert stabil und kann in kristalliner Form isoliert werden. Das  $\alpha,\gamma$ -Dibromid **3i** wird am einfachsten aus **1b** und zwei mol Brom erhalten, doch beschritten wir auch den indirekten Weg **1b**  $\rightarrow$  **2b**  $\rightarrow$  **3b**  $\rightarrow$  **3i**, der die Möglichkeit selektiver Bromierungen von  $\beta$ -Oxonitrilen demonstriert.

Nach den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (siehe Exp. Teil) liegen die Bromide **3e**, **f**, **g** und **i** als Gemische der *erythro*- und *threo*-Diastereomeren vor. Die cyclischen Bromide **6** sollten im Prinzip als *cis/trans*-Isomere entstehen; geklärt werden konnte die Frage jedoch nicht, da die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren zu wenig aussagekräftig waren.

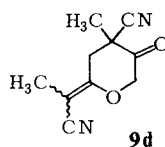
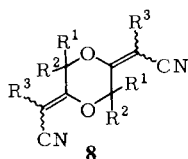
Die IR-Spektren der  $\alpha$ -substituierten  $\beta$ -Oxonitrile **3d** – **g** in flüssiger Phase zeigen neben der bei allen  $\beta$ -Oxonitrilen auftretenden Bande der  $N\equiv C$ -Valenzschwingung bei 2240–2260  $\text{cm}^{-1}$  eine zweite Absorption geringerer Frequenz bei ca. 2200  $\text{cm}^{-1}$ , die sich der konjugierten Nitrilgruppe eines Enoltautomeren zuordnen läßt<sup>18</sup>). Außerdem kann man bei **3d**, **e** und **f** Absorptionen der enolischen  $C=C$ -Doppelbindung bei 1620–1650 und breite OH-Banden bei ca. 3300  $\text{cm}^{-1}$  erkennen. Die Enol-Banden, insbesondere die der OH-Valenzschwingung, treten besonders intensiv auf bei den im kristallinen Zustand vorliegenden Verbindungen **3i**, **6a** und **6e** (KBr-Preßling); diese Verbindungen weisen auch in Lösung ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ) hohe Enolgehalte auf, wie die flachen OH-Resonanzen in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren zeigen.

## Dehydrobromierung der $\gamma$ -Brom- $\beta$ -oxonitrile in Furan

Die  $\gamma$ -Bromide wurden mit Silberoxid in Furan bei Raumtemperatur umgesetzt, denselben Bedingungen, unter denen wir aus **3e** Cycloaddukte erhalten hatten<sup>12)</sup>. In allen Fällen reagierten die  $\gamma$ -Bromide laut Gaschromatogramm binnen 20 h quantitativ. Die erwarteten 8-Oxabicyclo[3.2.1]octene **7c** und **e-h** konnten in Ausbeuten von 31–85% gewonnen werden. Aus dem  $\alpha,\gamma$ -Dibromid **3i** entstand mit 19% Ausbeute der bromierte Bicyclus **7i**, ein Stereoisomeren-Gemisch, das mit Zink-Kupfer-Paar in Methanol zu den aus **3b** nicht zugänglichen C-4-Epimeren **7b $\gamma$**  und **7b $\delta$**  enthalogeniert werden konnte (Konfigurationsbeweis siehe unten).

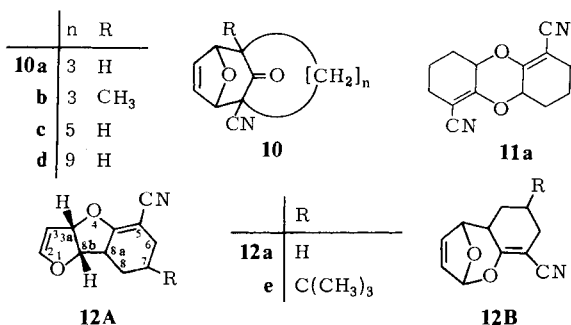


	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
<b>8b</b>	CH <sub>3</sub>	H	H
<b>d</b>	H	H	CH <sub>3</sub>
<b>e</b>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>



Aus dem primären Bromid **3a** entstand ein zähes, braunes Reaktionsprodukt, in dem chromatographisch keine niedermolekularen Verbindungen nachzuweisen waren. Das sekundäre Bromid **3b** lieferte ein komplexes Produktgemisch, aus dem lediglich das 1,4-Dioxanderivat **8b** in winziger Menge abgetrennt werden konnte. Auch das in 2-Stellung methylsubstituierte primäre Bromid **3d** lieferte kein **7d**; in dem Gemisch vieler Komponenten konnte lediglich **8d** und ein Isomeres, dessen Spektren die Konstitution **9d** beweisen, nachgewiesen werden.

Von den cyclischen Oxonitrilen lieferten nur das methylsubstituierte Cyclohexanon-Derivat **6b** und das Cyclododecanon-Derivat **6d** in mäßigen Ausbeuten die erwarteten tricyclischen Verbindungen **10b** und **10d**. Aus dem Gemisch der Reaktionsprodukte des Cyclohexanon-Derivates **6a** konnten zwar neben dem Dioxan-Derivat **11a** (37%), einem Analogon der monocyclischen Dioxane **8**, eine Spur einer Substanz erhalten werden, deren Massenspektrum den Peak des erwarteten Molekül-Ions für **10a** (C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub>,  $m/e = 189$ ) anzeigte, doch standen die Spektren nicht mit dieser Konstitutionsformel in Einklang.



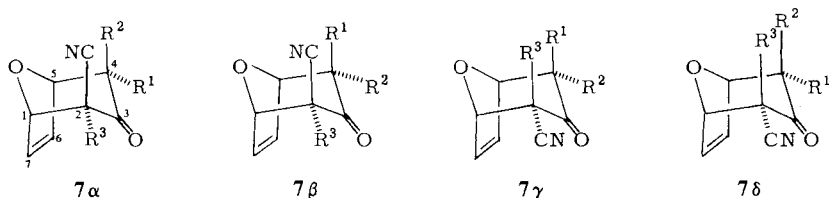
Da das IR-Spektrum keine Carbonylbande aufwies, jedoch die charakteristischen Frequenzen einer konjugierten Nitril-Gruppe bei 2200 und einer Enolether-Doppelbindung bei 1655  $\text{cm}^{-1}$  zeigte (vgl. die Verbindungen **8** und **11a**), mußte der Carbonylsauerstoff des  $\beta$ -Oxonitrils **6a** mit dem Furan verknüpft worden sein. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum entschied zwischen den beiden möglichen konstitutionsisomeren Enolethern **12Aa** und **Ba** zugunsten des ersteren: Das bei tiefstem Feld ( $\delta = 6.60$ ) auftretende Dublett ( $J = 2.76$  Hz) ist nach dem Betrag der chemischen Verschiebung und der Kopplungskonstanten charakteristisch für das 2-H des Dihydrofuran-Teils von **12Aa**. Ein Triplet bei  $\delta = 5.31$  läßt sich 3-H zuordnen, welches – typisch für 2,3-Dihydrofurane<sup>21)</sup> – mit beiden benachbarten Protonen (2- und 3a-H) praktisch gleich stark gekoppelt ist ( $J_{2,3} \approx J_{3,3a} \approx 2.7$  Hz). Das Proton 3a-H kommt als doppeltes Dublett bei  $\delta = 5.65$  ( $J_{3,3a} = 2.76$  Hz,  $J_{3a,8b} = 5.2$  Hz), das Proton 8b-H als Triplet bei  $\delta = 4.90$  ( $J_{3a,8b} \approx J_{8a,8b} = 5.6$  Hz) zur Resonanz; die chemischen Verschiebungen und die Vicinal-Kopplungskonstante ( $J_{3a,8b}$ ) dieser Signale stehen mit den bei *cis*-verknüpften hydrierten Furo[3,2-*b*]furanen beobachteten Werten im Einklang<sup>22)</sup>. Da  $J_{8a,8b}$  denselben Wert hat wie  $J_{3a,8b}$ , ist die *cis*-Stellung von 8a- und 8b-H wahrscheinlich; das breite Multiplett von 8a-H ( $\delta = 2.85$ ) läßt sich jedoch nicht analysieren, so daß die Konfiguration an C-8a nicht sicher ist. Die Protonen an C-6, -7 und -8 erzeugen ein linienreiches Multiplett bei 1.4–2.4 ppm.

Genau die Struktur **12B** sprechen vor allem die Kopplungskonstanten (vgl. die Verbindungen **7**, Tab. 6). Ein weiteres Indiz für **12A** ist die intensive IR-Bande bei 1600  $\text{cm}^{-1}$ , die der Doppelbindung im Dihydrofuran-Teil von **12A** zugeordnet werden kann.

Aus 3-Brom-5-*tert*-butyl-2-oxocyclohexancarbonitril (**6e**) bildete sich der analoge Tricyclus **12Ae** in wesentlich höherer Ausbeute (17%). Die Reaktion des Cyclooctan-Derivates **6c** unter denselben Bedingungen führte zu einem Gemisch, das wir nicht trennen konnten. Neben einem zu **11a** oder **9d** analogen Produkt einer Dehydrohalogenierung konnte darin eine Spur des erwarteten Tricyclus **10c** nur spektroskopisch nachgewiesen werden (Ausbeute < 1%, Details siehe Lit.<sup>1)</sup>).

### Konfiguration der 8-Oxabicyclo[3.2.1]oct-6-ene 7

Von den einzelnen 8-Oxabicyclo[3.2.1]octenen können im Prinzip vier Stereoisomere entstehen, die sich in der Konfiguration an C-2 und/oder C-4, d. h. der *endo*- oder *exo*-Stellung der Substituenten, unterscheiden.



Eine Produktanalyse der Reaktion von **3e** mit Furan durch GC-MS und  $^1\text{H-NMR}$  zeigte, daß in diesem Falle alle vier Stereoisomere entstanden waren; nur zwei davon konnten jedoch durch präparative Mitteldruckflüssigkeitschromatographie isoliert werden, die beiden anderen lagen in einer sehr geringen Menge vor. Auch aus den Bromiden **3f**, **g** und **i** erhielten wir durch Chromatographie jeweils zwei stereoisomere 8-Oxabicyclo[3.2.1]octene. Die Reaktionen verlaufen mit deutlicher Stereoselektivität, indem ein Diastereomeres überwiegt (Tab. 1). Nur ein Stereoisomeres fanden wir als Reaktionsprodukt der Bromide **3c** und **h**.

Tab. 1. Ausbeuten und ungefähre Isomerenverhältnisse der 8-Oxabicyclo[3.2.1]oct-6-en-2-carbonitrile **7**

Verbindung	Gesamtausbeute [%]	Prozentuales Isomerenverhältnis			
		$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$
<b>7c</b>	31	—	—	100	—
<b>7e</b>	84	83 <sup>a)</sup>	17 <sup>a)</sup>	Spur <sup>b)</sup>	Spur <sup>b)</sup>
<b>7f</b>	85	76 <sup>a)</sup>	—	23 <sup>a)</sup>	1 <sup>c)</sup>
<b>7g</b>	83	80 <sup>a)</sup>	—	18 <sup>a)</sup>	2 <sup>c)</sup>
<b>7h</b>	75	100	—	—	—
<b>7i</b>	19	95 <sup>c)</sup>	5 <sup>c)</sup>	—	—

a) Aus dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ermittelt. — b) Durch GC/MS identifiziert. — c) Durch Chromatographie isoliert.

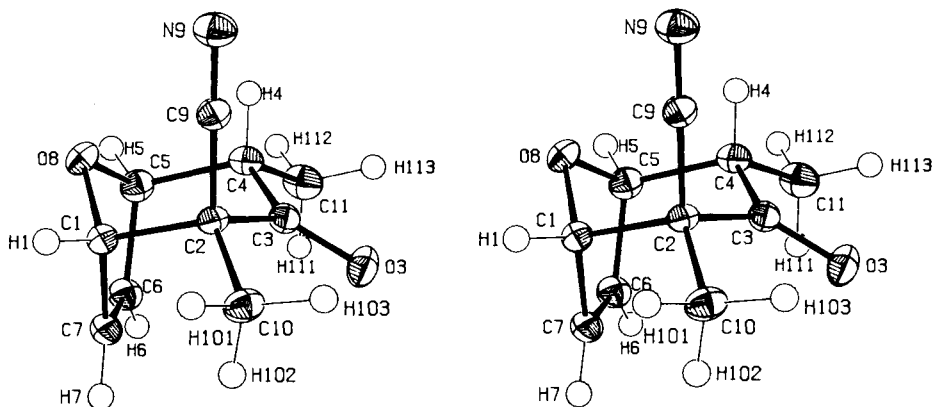


Abb. 1. Struktur von **7α**. Die Schwingungsellipsoide der Nichtwasserstoffatome entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 60%

Um die anschließend beschriebene Zuordnung der Konfigurationen auf eine sichere Basis zu stellen, wurde von dem Hauptprodukt der Reaktion von **3e** mit Furan (Schmp. 106–108 °C) eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt. Sie ergab, daß die Methylgruppen an C-2 und C-4 *endo*-ständig sind, die Cyan-Gruppe die *exo*-Stellung einnimmt<sup>23)</sup>, so daß dieses Stereoisomere durch die Strukturformel **7eα** beschrieben wird. Abb. 1 zeigt eine stereoskopische Projektion des Moleküls.

Tab. 2 enthält die Atomkoordinaten und die anisotropen Temperaturfaktoren für C-, O- und N-Atome, Tab. 3 die Atomkoordinaten und isotropen Temperaturfaktoren für die H-Atome. Tab. 4 enthält ausgewählte Bindungsabstände, die zum Teil entsprechend der thermischen Bewegung der Atome korrigiert wurden (riding motion correction<sup>24)</sup>). In Tab. 5 sind ausgewählte Bindungs- und Torsionwinkel dargestellt.

Tab. 2. Koordinaten in Bruchteilen der Zellkanten (mit geschätzten Standardabweichungen) und anisotrope Temperaturfaktoren  $U_{ij}$  für C-, O und N-Atome. Die Parameter  $U_{ij}$  beziehen sich auf den Ansatz  $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)]$

Atom	X	Y	Z	U11	U22	U33	U12	U13	U23
C (1)	.7725 (2)	.6577 (1)	.3602 (1)	.01452	.01564	.01401	-.000143	.004168	.001660
C (2)	.5146 (2)	.6820 (1)	.2964 (1)	.01472	.01385	.01180	.000915	.005290	.001058
C (3)	.4019 (2)	.5975 (1)	.2032 (1)	.01328	.01802	.01389	.000721	.005687	-.001132
O (3)	.2753 (2)	.6103 (1)	.0860 (1)	.01795	.02618	.01463	.002809	.000905	-.002299
C (4)	.4729 (2)	.5015 (1)	.2658 (1)	.01846	.01559	.01592	-.001202	.008064	-.000179
C (5)	.7343 (2)	.5029 (1)	.3362 (1)	.01876	.01580	.01692	.002371	.006040	.001704
C (6)	.8457 (2)	.5371 (1)	.2327 (1)	.01609	.01911	.01888	.003000	.007842	.001568
C (7)	.8652 (2)	.6293 (1)	.2453 (1)	.01340	.02012	.01713	.001036	.006051	.002078
O (8)	.7887 (2)	.5752 (1)	.4401 (1)	.01889	.01728	.01281	.002140	.003089	.002850
C (9)	.4201 (2)	.6893 (1)	.4114 (1)	.01623	.01504	.01428	.000371	.005165	-.000248
N (9)	.3448 (2)	.6973 (1)	.5007 (1)	.02397	.02081	.01935	-.001483	.011550	-.002276
C (10)	.4812 (3)	.7737 (1)	.2164 (2)	.02200	.01718	.01734	.003810	.007865	.004262
C (11)	.3971 (3)	.4242 (1)	.1582 (2)	.02635	.01822	.02310	-.005462	.011030	-.004518

Nachdem die Struktur von **7eα** feststand, konnten die Konfigurationen der übrigen 8-Oxabicyclo[3.2.1]octene durch Vergleich von Kopplungskonstanten und chemischen Verschiebungen der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren abgeleitet werden<sup>25)</sup>.

Die Resonanzlagen der Protonen 1-, 2-, 4- und 5-H des bicyclischen Gerüsts und die der Substituenten sind hinreichend verschieden, so daß die 90 MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektren als Spektren erster Ordnung behandelt werden können. Die „olefinischen“ Protonen an C-6 und -7 unterscheiden sich jedoch in ihrer chemischen Verschiebung nur wenig; sie erzeugen ein AB-System, dessen Linien durch Kopplung mit den Brückenkopfprotonen 1- und 5-H verdoppelt sind, manchmal jedoch zusammenfallen. In diesem Falle ist eine vollständige Analyse des AB-Teilspektrums nicht möglich.

Tab. 3. Koordinaten in Bruchteilen der Zellkanten (mit geschätzten Standardabweichungen) und isotrope Temperaturfaktoren  $U$  für H-Atome. Die Parameter  $U$  beziehen sich auf den Ansatz  $\exp[-8\pi^2U(\sin \Theta/\lambda)^2]$

Atom	X	Y	Z	U
H (1)	.859 (3)	.709 (1)	.423 (2)	.01820
H (4)	.409 (4)	.493 (1)	.338 (2)	.02280
H (5)	.789 (3)	.441 (1)	.384 (2)	.01860
H (6)	.872 (4)	.499 (2)	.167 (2)	.03180
H (7)	.913 (4)	.674 (2)	.191 (2)	.02700
H (101)	.558 (4)	.825 (2)	.281 (2)	.02590
H (102)	.564 (3)	.772 (1)	.150 (2)	.02070
H (103)	.314 (4)	.785 (2)	.165 (2)	.03290
H (111)	.462 (4)	.430 (2)	.084 (2)	.02900
H (112)	.446 (4)	.361 (2)	.202 (3)	.03680
H (113)	.225 (5)	.427 (2)	.112 (3)	.03920

Tab. 4. Ausgewählte Bindungsabstände in pm. In runden Klammern geschätzte Standardabweichung in der letzten Stelle. Die Werte in eckigen Klammern sind die hinsichtlich der thermischen Bewegung<sup>24)</sup> korrigierten Bindungslängen

C (1)	C (2)	156.8 (2)		C (3)	C (4)	152.6 (2)	
C (1)	C (7)	151.4 (2)		C (4)	C (5)	155.6 (2)	
C (1)	O (8)	142.3 (2)		C (4)	C (11)	152.4 (2)	[154.9]
C (2)	C (3)	156.2 (2)		C (5)	C (6)	151.5 (2)	
C (2)	C (9)	147.1 (2)	[147.6]	C (5)	O (8)	144.2 (2)	
C (2)	C (10)	153.0 (2)	[154.9]	C (6)	C (7)	133.6 (2)	
C (3)	O (3)	121.1 (2)	[125.7]	C (9)	N (9)	115.3 (2)	[119.1]

Bei  $7\alpha$  wurde durch ein Doppelresonanz-Experiment die Zuordnung der Signale von 6- und 7-H entschieden. Obwohl sich die chemischen Verschiebungen der Brückenkopf-Protonen nur um 0.06 ppm unterscheiden, gelang eine selektive Entkopplung von den „olefinischen“ Protonen 6- und 7-H, mit dem Ergebnis, daß 7-H stärker abgeschirmt ist ( $\delta = 6.24$ ) als 6-H ( $\delta = 6.49$ ). Für die AB-Systeme der übrigen Bicyclen wurde dieselbe Gesetzmäßigkeit angenommen. Tab. 6 zeigt die spektroskopischen Parameter.

Sind die 8-Oxabicyclo[3.2.1]octene an C-2 und -4 nur monosubstituiert, so kann die Konfiguration an diesen Zentren unmittelbar aus den Vicinalkopplungskonstanten  $J_{1,2}$  und  $J_{4,5}$  abgeleitet werden, die bei *exo*-Stellung von 2-H (4-H) 4.5–5 Hz, bei *endo*-Stellung < 1.5 Hz betragen<sup>8b,26–30</sup>.



Tab. 5. Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel in [°] (mit geschätzten Standardabweichungen)

C (2)	C (1)	C (7)	109.7(1)	C (7)	C (1)	C (2)	C (3)	51.7(1)
C (2)	C (1)	O (8)	107.3(1)	O (8)	C (1)	C (2)	C (3)	-60.5(1)
C (7)	C (1)	O (8)	103.9(1)	C (7)	C (1)	C (2)	C (9)	168.0(1)
C (1)	C (2)	C (3)	106.2(1)	O (8)	C (1)	C (2)	C (9)	55.8(1)
C (1)	C (2)	C (9)	107.9(1)	H (1)	C (1)	C (2)	C (9)	-63.4(14)
C (1)	C (2)	C (10)	111.0(1)	C (7)	C (1)	C (2)	C (10)	-71.7(1)
C (3)	C (2)	C (9)	108.6(1)	O (8)	C (1)	C (2)	C (10)	176.2(1)
C (3)	C (2)	C (10)	113.1(1)	H (1)	C (1)	C (2)	C (10)	56.9(14)
C (9)	C (2)	C (10)	109.8(1)	C (2)	C (1)	C (7)	C (6)	-92.1(1)
C (2)	C (3)	O (3)	120.1(1)	O (8)	C (1)	C (7)	C (6)	22.3(1)
C (2)	C (3)	C (4)	116.0(1)	H (1)	C (1)	C (7)	H (7)	-43.7(19)
O (3)	C (3)	C (4)	123.8(1)	C (2)	C (1)	O (8)	C (5)	79.0(1)
C (3)	C (4)	C (5)	107.5(1)	C (7)	C (1)	O (8)	C (5)	-37.2(1)
C (3)	C (4)	C (11)	112.4(1)	C (1)	C (2)	C (3)	O (3)	-132.1(1)
C (5)	C (4)	C (11)	112.2(1)	C (9)	C (2)	C (3)	O (3)	112.0(1)
C (4)	C (5)	C (6)	109.4(1)	C (10)	C (2)	C (3)	O (3)	-10.1(2)
C (4)	C (5)	O (8)	108.2(1)	C (1)	C (2)	C (3)	C (4)	44.3(2)
C (6)	C (5)	O (8)	102.8(1)	C (9)	C (2)	C (3)	C (4)	-71.6(1)
C (5)	C (6)	C (7)	107.7(1)	C (10)	C (2)	C (3)	C (4)	166.3(1)
C (1)	C (7)	C (6)	107.2(1)	C (2)	C (3)	C (4)	C (5)	-43.5(2)
C (1)	O (8)	C (5)	103.2(1)	O (3)	C (3)	C (4)	C (5)	132.7(2)
C (2)	C (9)	N (9)	178.3(1)	C (2)	C (3)	C (4)	C (11)	-167.4(1)
				O (3)	C (3)	C (4)	C (11)	8.9(2)
				C (3)	C (4)	C (5)	C (6)	-52.7(1)
				C (11)	C (4)	C (5)	C (6)	71.3(1)
				C (3)	C (4)	C (5)	O (8)	58.5(1)
				C (11)	C (4)	C (5)	O (8)	-177.5(1)
				C (11)	C (4)	C (5)	H (5)	-58.5(14)
				H (4)	C (4)	C (5)	H (5)	62.7(19)
				C (4)	C (5)	C (6)	C (7)	90.4(1)
				O (8)	C (5)	C (6)	C (7)	-24.3(1)
				H (5)	C (5)	C (6)	H (6)	44.1(19)
				C (4)	C (5)	O (8)	C (1)	-77.9(1)
				C (6)	C (5)	O (8)	C (1)	37.7(1)
				C (5)	C (6)	C (7)	C (1)	1.5(1)
				H (6)	C (6)	C (7)	H (7)	-1.2(19)

Bei den Bicyclen **7b** und **c**, die an C-2 außer der Cyangruppe noch Wasserstoff tragen ( $R^3 = H$ ), erscheint im  $^1H$ -NMR-Spektrum das Signal von 2-H als Dublett mit einer Kopplungskonstanten  $J_{1,2} = \text{ca. } 4.5 \text{ Hz}$ ; für die Cyangruppe wird daraus die *endo*-Position abgeleitet. Die beiden Stereoisomeren von **7b** unterscheiden sich in der chemischen Verschiebung und in den Kopplungskonstanten des Protons an C-4 sowie in der chemischen Verschiebung des 4-Methyls. Das bei der Chromatographie zuerst eluierte Stereoisomere (**7b $\delta$** ) zeigt im  $^1H$ -NMR ein Dublett der 4-Methylprotonen bei  $\delta = 1.06$

Tab. 6. <sup>1</sup>H-NMR-Daten der 8-Oxabicyclo[3.2.1]octene 7 (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Tetramethylsilan als innerer Standard, δ-Skala, Kopplungskonstanten *J* in Hz)

Ver- bindung	1-H	2-H	4-H	5-H	6-H	7-H	2-CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
<b>7by</b>	5.23 dd <sup>a)</sup> <i>J</i> <sub>1,2</sub> = 4.4	3.90 dd <i>J</i> <sub>1,2</sub> = 4.4 <i>J</i> = 0.7	2.57 q <sup>a)</sup> <i>J</i> <sub>4-H,CH<sub>3</sub></sub> = 7.4	4.77 ps <sup>a)</sup>	ca. 6.47 <sup>b)</sup>	ca. 6.47 <sup>b)</sup>	—	1.36 q <i>J</i> <sub>4-H,CH<sub>3</sub></sub> = 7.4	—
<b>7bd</b>	5.27 dd <i>J</i> <sub>1,2</sub> = 4.4 <i>J</i> <sub>1,7</sub> = 1.2	3.83 d <i>J</i> <sub>1,2</sub> = 4.4	2.88 dq <i>J</i> <sub>4-H,CH<sub>3</sub></sub> = 7.0 <i>J</i> <sub>4,5</sub> = 4.6	4.94 dd <i>J</i> <sub>4,5</sub> = 4.6 <i>J</i> <sub>5,6</sub> = 1.1	ca. 6.50 <sup>b)</sup>	ca. 6.50 <sup>b)</sup>	—	1.06 q <i>J</i> <sub>4-H,CH<sub>3</sub></sub> = 7.0	—
<b>7cy</b>	5.23 dd <i>J</i> <sub>1,2</sub> = 4.5 <i>J</i> <sub>1,7</sub> = 1.3	3.99 d <i>J</i> <sub>1,2</sub> = 4.5	—	4.55 d <i>J</i> <sub>5,6</sub> = 1.1	ca. 6.51 <sup>b)</sup>	ca. 6.51 <sup>b)</sup>	—	1.06 s 1.35 s	—
<b>7ea</b>	5.01 d <i>J</i> <sub>1,7</sub> = 1.7	—	3.27 dq <i>J</i> <sub>4-H,CH<sub>3</sub></sub> = 7.0 <i>J</i> <sub>4,5</sub> = 4.5	4.95 dd <i>J</i> <sub>4,5</sub> = 4.5 <i>J</i> <sub>5,6</sub> = 1.7	6.49 <sup>c)</sup>	6.24 <sup>c)</sup>	1.33 s	1.03 d <i>J</i> <sub>4-H,CH<sub>3</sub></sub> = 7.0	—
<b>7eβ</b>	5.01 d <i>J</i> <sub>1,7</sub> = 1.7	—	2.55 dq <i>J</i> <sub>4-H,CH<sub>3</sub></sub> = 7.4 <i>J</i> <sub>4,5</sub> = 0.7	4.81 s <sup>a)</sup>	6.48 <sup>c)</sup>	6.20 <sup>c)</sup>	1.33 s	1.60 d <i>J</i> <sub>4-H,CH<sub>3</sub></sub> = 7.4	—
<b>7fα</b>	5.01 d <i>J</i> <sub>1,7</sub> = 1.7	—	2.97–3.18 m	5.05 dd <i>J</i> <sub>4,5</sub> = 4.4 <i>J</i> <sub>5,6</sub> = 1.7	<i>J</i> <sub>1,7</sub> ≈ <i>J</i> <sub>5,6</sub> = 1.7 6.45 <sup>c)</sup>	6.21 <sup>c)</sup>	1.32 s	—	0.89–1.27 m 1.62–1.93 m
<b>7fγ</b>	4.86 d <i>J</i> <sub>1,7</sub> = 1.7	—	2.25 t <sup>a)</sup> <i>J</i> <sub>4-H,CH<sub>2</sub></sub> = 7.5	4.84 d <i>J</i> <sub>5,6</sub> = 1.7	<i>J</i> <sub>1,7</sub> ≈ <i>J</i> <sub>5,6</sub> = 1.7 6.42 <sup>c,d)</sup> (6.52)	6.52 <sup>c,d)</sup> (6.42)	1.72 s	—	1.02 t <sup>a)</sup> 1.59–2.28 m

Tab. 6 (Fortsetzung)

Ver- bindung	1-H	2-H	4-H	5-H	6-H	7-H	2-CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
<b>7fδ</b>	e)	—	2.74 m	5.01 dd $J_{4,5} = 4.5$ $J_{5,6} = 1.5$	e)	e)	1.73 s	—	e)
<b>7gα</b>	5.09 d $J_{1,7} = 1.7$	—	3.26 dq $J_{4-H,CH_3} = 6.9$ $J_{4,5} = 4.5$	4.94 dd $J_{4,5} = 4.5$ $J_{5,6} = 1.7$ 4.74 s <sup>a)</sup>	6.48 <sup>c)</sup> $J_{6,7} = 6.1$ $J_{1,7} \approx J_{5,6} = 1.7$	6.22 <sup>e)</sup>	—	1.02 d $J_{4-H,CH_3} = 6.9$	1.08–1.48 m 1.70–2.26 m
<b>7gγ</b>	4.94 d $J_{1,7} = 0.9$	—	2.51 q <sup>a)</sup> $J_{4-H,CH_3} = 7.5$	—	ca. 6.50 <sup>b)</sup>	ca. 6.50 <sup>b)</sup>	—	1.37 d $J_{4-H,CH_3} = 7.5$	1.12 t, $J = 7.5$ 2.13 q <sup>a)</sup> , $J = 7.4$
<b>7gδ</b>	4.96 d $J_{1,7} = 1.3$	—	2.95 dq $J_{4-H,CH_3} = 6.9$ $J_{4,5} = 4.6$	4.87 dd $J_{4,5} = 4.6$ $J_{5,6} = 1.2$	ca. 6.50 <sup>b)</sup>	ca. 6.50 <sup>b)</sup>	—	1.02 d $J_{4-H,CH_3} = 6.9$	e)
<b>7hα</b>	5.00 d $J_{1,7} = 1.8$	—	—	4.57 d $J_{5,6} = 1.8$	6.54 <sup>c)</sup>	6.22 <sup>e)</sup>	1.33	1.02 s 1.60 s	—
<b>7iα</b>	5.31 d $J_{1,7} = 1.6$	—	3.43 dq $J_{4-H,CH_3} = 7.0$ $J_{4,5} = 4.5$	4.95 dd $J_{4,5} = 4.5$ $J_{5,6} = 1.6$	$J_{6,7} = 6.0$ $J_{1,7} \approx J_{5,6} = 1.8$	6.22 <sup>e)</sup>	—	1.12 d $J_{4-H,CH_3} = 7.0$	—
<b>7iβ</b>	5.21 d $J_{1,7} = 1.6$	—	2.65 dq $J_{4-H,CH_3} = 7.5$ $J_{4,5} = 0.8$	4.81 mc	$J_{6,7} = 6.0$ $J_{1,7} \approx J_{5,6} = 1.6$	6.22 <sup>e)</sup>	—	1.67 d $J_{4-H,CH_3} = 7.5$	—

a) Verbreiterte Linien. — b) Zentrum des Multipletts von 6- und 7-H. — c) Doppeltes AB-System. — d) Willkürliche Zuordnung. — e) Verdeckt durch die Signale des γ-Isomeren, daher nicht sicher zuzuordnen.

mit der Kopplungskonstanten  $J_{4-H,CH_3} = 7.0$  Hz. Mit dieser Methylgruppe koppelt 4-H, welches als verdoppeltes Quartett erscheint ( $\delta = 2.88$ ,  $J_{4-H,CH_3} = 7$ ,  $J_{4,5} = 4.7$  Hz). Die Größe der Kopplungskonstante  $J_{4,5}$ , die auch dem Signal des Brückenkopfprotons 5-H, einem doppelten Dublett, zu entnehmen ist, beweist die *endo*-Stellung der Methylgruppe an C-4.

Beim später eluierten Stereoisomeren (**7b $\gamma$** ) kommt 4-Methyl bei niedrigerer Feldstärke zur Resonanz ( $\delta = 1.36$ ) und ist mit dem vicinalen Proton etwas stärker gekoppelt ( $J_{4-H,CH_3} = 7.4$  Hz)<sup>31</sup>). Das Proton an C-4 erzeugt bei diesem Stereoisomeren lediglich ein Quartett ( $\delta = 2.57$ ,  $J_{4-H,CH_3} = 7.4$  Hz), dessen Linien jedoch verbreitert sind (Halbwertsbreite 2.1 Hz). Die sehr kleine und deshalb nicht exakt meßbare Kopplungskonstante ( $J_{4,5} < 2$  Hz) zum Brückenkopfproton 5-H beweist die *exo*-Stellung der Methylgruppe an C-4. Die beiden Stereoisomeren **7b $\gamma$**  und **b $\delta$**  sind also C-4-Epimere.

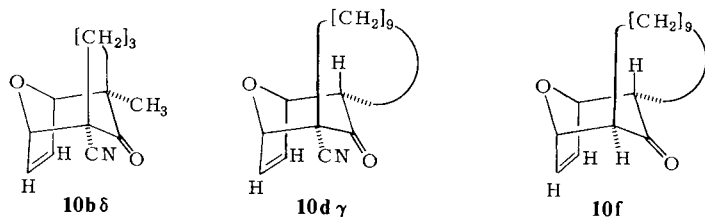
Bei den an C-2 disubstituierten 8-Oxabicyclo[3.2.1]octenen ist eine Konfigurationsbestimmung über die Kopplungskonstanten nicht möglich. Sie gelang, indem wir die chemischen Verschiebungen der Substituenten an C-2 und -4 verglichen. Die Methylprotonen des Bicyclus **7e $\alpha$** , dessen Struktur durch Röntgenbeugung gesichert ist, erzeugen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum Signale bei  $\delta = 1.33$  (Singulett) und 1.03 (Dublett,  $J = 7.0$  Hz). Da beide Methylgruppen in *endo*-Position sitzen, muß die Tieffeldverschiebung des 2-Methyl-Signals auf den Einfluß der Cyangruppe zurückgeführt werden.

Der zu **7e $\alpha$**  stereoisomere Bicyclus **7e $\beta$**  zeigt das 2-Methyl-Singulett bei gleicher Feldstärke wie **7e $\alpha$**  ( $\delta = 1.33$ ), was für dieselbe, also *endo*-Stellung des 2-Methyls spricht. Aus der Kopplungskonstanten  $J_{4,5} = 0.7$  Hz ergibt sich, daß das 4-Methyl *exo* steht, das zweite Stereoisomere also das C-4-Epimere von **7e $\alpha$**  ist (Formel **7e $\beta$** ).

Die beiden stereoisomeren, bromierten Bicyclen **7i** unterscheiden sich sicher in der Konfiguration an C-4, wie aus den Kopplungskonstanten  $J_{4,5}$  hervorgeht (Tab. 6). In dem als Hauptprodukt gebildeten Stereoisomeren ist das 4-Methyl *endo*-, im Nebenprodukt *exo*-orientiert. Die Konfiguration an C-2 läßt sich nicht mit Sicherheit aus den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren ermitteln. Im IR-Spektrum der Stereoisomeren **7i** tritt jedoch die Carbonyl-Valenzschwingung ( $\nu_{CO} = 1740$  cm<sup>-1</sup>) bei wesentlich höherer Frequenz auf als bei den übrigen Bicyclen **7**, für die, in Einklang mit dem „normalen“ Carbonyl-Valenzwinkel (**7e $\alpha$** : 116.0°),  $\nu_{C=O} = 1710 - 1725$  cm<sup>-1</sup> gemessen wird.

Dieser Effekt steht mit der äquatorialen, d. h. *endo*-Stellung des Broms, in Einklang<sup>32</sup>), so daß wir den beiden Stereoisomeren die Konfiguration **7i $\alpha$**  (Hauptprodukt) und **7i $\beta$**  (Nebenprodukt) zuordnen können.

Für die aus den cyclischen  $\gamma$ -Brom- $\beta$ -oxonitrilen **6b** und **d** gebildeten tricyclischen Verbindungen **10b** und **d** leiten wir aus den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren die Strukturen **10b $\delta$**  und **10d $\gamma$**  ab.



Die Methylprotonen von **10b $\delta$**  kommen bei  $\delta = 0.97$  zur Resonanz; die Größe der chemischen Verschiebung spricht für die *endo*-Stellung des Methyls (vgl. Tab. 6). Da die Trimethylenbrücke mit der *exo*-C-4-Valenz verknüpft ist, muß sie aus geometrischen Gründen auch mit C-2 *exo*-verknüpft sein.

Beim Tricyclus **10d $\gamma$**  beobachtet man eine Kopplungskonstante  $J_{4,5} = 3.8$  Hz, welche die *exo*-Stellung von 4-H anzeigt (vgl. **10f**:  $J_{4,5} = 3.0$ ,  $J_{1,2} = \text{ca. } 0$  Hz<sup>33</sup>). Wir nehmen an, daß die Cyangruppe *endo*-orientiert ist, da sie die chemische Verschiebung von *exo*-4-H (vgl. dazu **10f**,  $\delta = 3.28$  in  $\text{CCl}_4$ <sup>33</sup>) kaum beeinflusst.

### Weitere Dehydrobromierungs-Reagentien

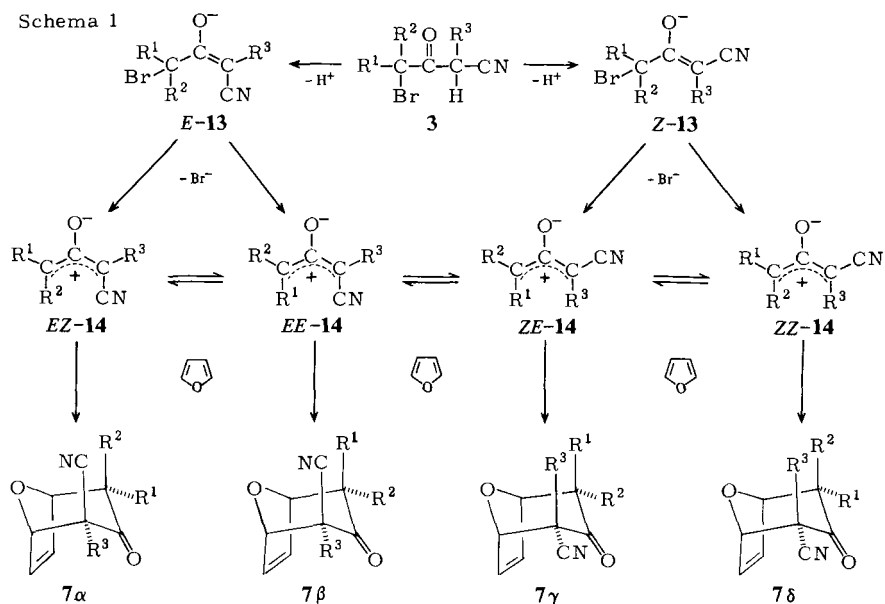
Anstelle des Silberoxids wurden auch andere Dehydrobromierungs-Reagentien erprobt. Wie bereits beschrieben, entstand mit Triethylamin aus **3e** und Furan kein 8-Oxabicyclo[3.2.1]octen-Derivat **7e**; bei einigen Ansätzen wurde das Dioxan-Derivat **8e** isoliert<sup>12</sup>). Um eine durch  $\text{Ag}^+$ -Ionen induzierte homogene Reaktion zu erreichen, haben wir versucht, die Bromide **3b–e** und **h** in Gegenwart löslicher Silbersalze (Silberperchlorat, -trifluormethansulfonat, -nonafluorbutansulfonat) mit Triethylamin in Furan umzusetzen. An der Abscheidung von Silberbromid war zwar selbst bei  $-20^\circ\text{C}$  eine rasche Reaktion zu beobachten, doch die Ausbeuten an den entsprechenden Bicyclen **7c**, **e** und **h** lagen wesentlich niedriger – im Mittel 25% – als bei Verwendung von Silberoxid; der Anteil schwerflüchtiger Reaktionsprodukte nahm zu. Wie bei der Reaktion mit Silberoxid, ergab das primäre Bromid **3d** auch unter diesen Bedingungen kein **7d**, sondern lediglich die cyclischen Kondensationsprodukte **8d** und **9d**. Die Umsetzung des sekundären Bromids **3b** in Furan mit Silbernonafluorbutansulfonat/Triethylamin führte zu einem Gemisch zahlreicher Komponenten, aus dem chromatographisch die Isomeren **7b $\gamma$**  und **b $\delta$**  in Spuren angereichert werden konnten. Wir konnten die Verbindungen auf diesem Wege nicht rein erhalten, wiesen sie jedoch einwandfrei nach durch Vergleich der Massenspektren mit den aus **7i** gewonnenen reinen Substanzen. Quecksilber(II)-oxid erzeugt, wie mit dem Bromid **3h** gezeigt wurde, ebenfalls den erwarteten Bicyclus **7h**, doch ist die Reaktion wesentlich langsamer als mit Silberoxid; Magnesiumoxid, Zinkoxid, Kupfer(II)-oxid, Calciumcarbonat und Cadmiumcarbonat erzeugen kein **7h**.

### Schlußfolgerungen

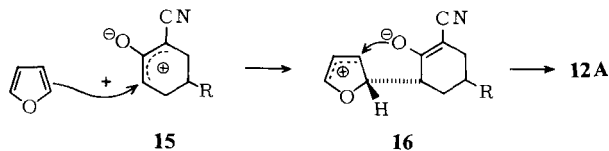
8-Oxabicyclo[3.2.1]octene werden in nennenswerten Ausbeuten nur von solchen  $\gamma$ -Brom- $\beta$ -oxonitrilen gebildet, deren  $\gamma$ -Kohlenstoff sekundär oder tertiär ist. Durch Alkyl-Substituenten am  $\alpha$ -Kohlenstoff werden die Ausbeuten erhöht. Silberoxid ist für das Gelingen der Reaktionen optimal.

Diese Befunde deuten auf einen carbokationischen oder carbokation-ähnlichen Mechanismus hin. Sie lassen sich durch eine [4 + 3]-Cycloaddition von intermediären 1-Cyanallylium-2-olaten (**14**) erklären, welche aus den  $\gamma$ -Brom- $\beta$ -oxonitrilen entstehen (Schema 1). Im ersten Schritt sollte das Oxonitril am  $\alpha$ -Kohlenstoff deprotoniert werden. Offenbar kann aus dem Halogenenolat **13** nur dann unter der Assistenz von  $\text{Ag}^+$  Bromid abdissoziieren, wenn Substituenten den Übergangszustand zum Allyliumolat stabilisieren. Zwei Alkylreste sind nach unseren Befunden dazu mindestens nötig.

Die beobachtete Stereoselektivität der Cycloaddition (Tab. 1) spricht dafür, daß Allyliumolate mit der thermodynamisch stabilsten W-Konfiguration<sup>4,6b,34</sup> (**EZ-14**, **ZZ-14** bei **7 $\gamma$** ) bevorzugt gebildet und über einen kompakten Übergangszustand<sup>4</sup>) an das Furan cycloaddiert werden.



In die mit den Bromiden **6a** und **e** beobachteten [3 + 2]-Cycloaddukte **12Aa** und **Ae** wurden die Cyanallylium-2-olate **15** als 1,3-Dipol<sup>35)</sup> eingebaut. Obwohl diese [3 + 2]-Cycloaddition im Prinzip konzertiert ablaufen kann<sup>28)</sup>, nehmen wir nach unseren Erfahrungen mit Enolethern<sup>36)</sup> eine nichtkonzertierte Cycloaddition über die Zwischenstufe **16** an.



Wenn auch unsere Befunde durch die Annahme intermediärer 1-Cyanallylium-2-olate erklärt werden können, darf doch nicht übersehen werden, daß die Reaktionen nur im *heterogenen* System, d. h. mit Silberoxid/Furan, befriedigende Ausbeuten an Cycloaddukten ergaben. Mit hoher Wahrscheinlichkeit läuft die Erzeugung und Cycloaddition der Spezies **14** und **15** an der Oberfläche des Silberoxids ab.

In einigen Fällen wurden als Nebenprodukte 1,4-Dioxane isoliert (**8b**, **d**, **e**, **11a**). Sie sind, wie auch das Nebenprodukt **9d**, formal dimerisierte 1-Cyanallylium-2-olate (**14**, **15**), lassen sich jedoch plausibler durch gegenseitige nucleophile Substitution zweier Bromenolat-Moleküle **13** erklären; denn man beobachtet diese Produkte vorwiegend bei den wenig substituierten Bromiden **3b** und **d**, die ein weniger stabilisiertes Allylium-Ion liefern sollten. In relativ hoher Ausbeute wurde **8e** mit der Base Triethylamin erhalten, in Abwesenheit von Silberoxid; unter diesen Bedingungen ist ein Ionisationsprozess **13**  $\rightarrow$  **14** unwahrscheinlich.

Manche Bromide, vor allem die wenig substituierten (**3a**, **b**, **d**), liefern bei der Reaktion mit Silberoxid in Furan viel höhermolekulares Produkt (Harz). Wir nehmen an, daß es durch Polykondensation der Bromenolate **13** entsteht. Als weitere Nebenprodukte beobachteten wir mit den tertiären Bromiden **3c** und **h** und Silberoxid/Furan 3-Methyl-2-butennitril bzw. 2,3-Dimethyl-2-butennitril; diese Reaktion wird in der folgenden Mitteilung<sup>37)</sup> behandelt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Förderung dieser Untersuchung. Den Firmen *Degussa*, *Hoechst Aktiengesellschaft* und *Chemische Werke Hüls* gilt unser Dank für Chemikalienspenden. Für die Aufnahme von NMR- und IR-Spektren danken wir Herrn Prof. Dr. P. Fischer, für die Massenspektren und Analysen Herrn Dr. W. Rozdzinski und ihren Mitarbeitern.

## Experimenteller Teil

<sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Varian T 60; 90-MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Gerät Bruker HX 90 E; bei allen NMR-Spektren Tetramethylsilan als innerer Standard. – IR-Spektren: Gerät Perkin-Elmer 457. – Massenspektren: Gerät MAT 711 in Verbindung mit dem Datensystem SS 100 der Firma Varian. – Schmelzpunkte: Kupferblock, unkorrigiert.

Kugelrohr-Destillationen: Kugelrohrföfen-Gerät GKR-50 der Firma Büchi Laboratoriumstechnik AG., Flawil/Schweiz. – Gaschromatographie: Gerät 5710 A der Firma Hewlett-Packard, Flammenionisationsdetektor, OV 101 oder OV 210 (5% auf Gas-Chrom Q), gepackte Glassäule von 2.3 m effektiver Länge, Stickstoff als Trägergas; Strömungsgeschwindigkeit 30 ml/min. – GC/MS-Analysen: CI-Technik (Methan als Reaktandgas) mit einem nach *Blum* und *Richter*<sup>38)</sup> modifizierten Finnigan GC/MS-System, bestehend aus einem Carlo-Erba-Fractovap 2151 AC-Special Gaschromatograph der Firma Brechbühler AG., Urdorf/Schweiz, mit Doppelsplitter und septumfreier Direkteinspritzung nach *Grob*<sup>39)</sup>, direkt gekoppelt mit einem Finnigan 4023 Massenspektrometer mit Incos-Datensystem 2300, Massenspektren: 110 eV, Reaktandgasdruck von 0.2 Torr in der Ionenquelle. – Analytische Dünnschichtchromatographie (DC): Kieselgel-Fertigfolien der Firma Macherey-Nagel & Co., Typ Polygram SIL G/UV<sub>254</sub>, Identifizierung durch Besprühen mit Vanillin-Schwefelsäure-Reagens<sup>40)</sup>. Die Substanzen wurden als rotbraune oder rotviolette Flecken sichtbar. – Präparative Schichtchromatographie (PSC): PSC-Fertigplatten Kieselgel 60 F 254 der Firma Macherey-Nagel & Co., Düren. – Filtration an Kieselgel: 20 g Kieselgel 60 der Firma Merck, Korngröße 0.063–0.200 mm, Säulenlänge 20 cm, Durchmesser 1.7 cm. – Flüssigkeitschromatographische Trennungen: von *Helmchen* und *Glatz*<sup>41)</sup> entwickelte Mitteldruck-Apparatur (3–7 bar). Trennsäulen: Säule A: windgesichtetes Kieselgel 60 der Firma Merck, Korngröße 40–63 µm, *l* = 40 cm, Ø = 4 cm, Trennstufenzahl<sup>41)</sup> *n* = 1700; Säule B: Lichroprep Si 60 der Firma Merck, Korngröße 15–25 µm, *l* = 20 cm, Ø = 2 cm, *n* = 5000–6847. Die Trennungen wurden durch DC (siehe oben) verfolgt.

Silberoxid wurde aus wäßriger Silbernitrat-Lösung mit 5 N KOH frisch bereitet, neutralgewaschen und 12 h bei 100°C im Feinvakuum getrocknet. Im Handel erhältliches Silberoxid ergab schlechtere Ausbeuten. Furan der Firma Merck wurde mit 5proz. wäßriger KOH gewaschen, über festem KOH getrocknet und über Calciumhydrid destilliert.

*Allgemeine Vorschrift zur Synthese von β-Oxonitrilen aus Carbonsäure-ethylestern und Alkanitrilen:* Man erhitzt 1.0 mol einer Suspension von Natriumhydrid in Paraffinöl (55proz.) mit 200 ml trockenem Benzol zum Sieden und läßt zuerst das mit demselben Volumen Benzol ver-

dünnte Alkannitril (1.0 mol) rasch zutropfen, dann den mit demselben Volumen Benzol verdünnten Carbonsäure-ethylester (0.50 mol) in solcher Geschwindigkeit, daß die Reaktion nicht zu heftig wird (15 min – 1 h). Anschließend wird unter Rühren gekocht, bis die Wasserstoffentwicklung beendet ist (ca. 5 – 6 h). Nach dem Erkalten wird das Gemisch auf ca. 400 g zerstoßenes Eis gegossen. Die organische Phase wird abgetrennt und zweimal mit je 100 ml gesättigter Natriumcarbonat-Lösung extrahiert. Die vereinigten wäßrigen Phasen werden mit konz. Salzsäure auf pH 1 – 2 angesäuert, mit Natriumchlorid gesättigt (Vorsicht, starkes Schäumen!) und vier- bis fünfmal mit je 150 ml Diethylether ausgeschüttelt. Die vereinigten Etherphasen werden einmal mit 200 ml gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Man destilliert das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer ab und destilliert den flüssigen Rückstand im Wasserstrahlvak. über eine 25-cm-Vigreux-Kolonne. Die Oxonitrile neigen zur Autoxidation<sup>42</sup>.

**3-Oxopentannitril (1b):** Sdp. 40 – 43 °C/0.16 Torr (Lit.<sup>43</sup>) 60 – 80 °C/0.3 Torr, Ausb. 53%. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.09 (t, *J* = 7 Hz, 5-H), 2.64 (q, *J* = 7 Hz, 4-H), 3.70 (s, 2-H). – IR (Film): 2260 (C≡N), 1725 cm<sup>-1</sup> (C=O).

**4-Methyl-3-oxopentannitril (1c):** Sdp. 54 – 55 °C/0.9 Torr (Lit.<sup>44</sup>) 102 – 104 °C/12 Torr, Ausb. 59%. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.18 (d, *J* = 7 Hz, 5-H und 4-CH<sub>3</sub>), 2.82 (Heptuplett, 4-H), 3.78 (s, 2-H). – IR (Film): 2259 (C≡N), 1725 cm<sup>-1</sup> (C=O).

**2-Methyl-3-oxobutannitril (1d):** Das nach der obigen Vorschrift synthetisierte Produkt enthielt neben **1d** noch Acetessigsäure-ethylester, der durch selektive Verseifung und Decarboxylierung entfernt wurde: Das Gemisch (27 g) wurde mit 30 ml Essigsäure, 20 ml Wasser und 3.5 ml konz. Schwefelsäure unter Rückfluß erhitzt, bis der aufgesetzte Blasenähler keine CO<sub>2</sub>-Entwicklung mehr anzeigte (ca. 3 h). Nach dem Erkalten wurde mit 0.1 N NaOH auf pH 3 eingestellt und fünfmal mit je 100 ml Ether ausgeschüttelt. Weitere Aufarbeitung nach der allgemeinen Vorschrift. Sdp. 63 °C/12 Torr (Lit.<sup>45</sup>) 89 – 90 °C/20 Torr, Ausb. 34%. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.49 (d, *J* = 7 Hz, 2-CH<sub>3</sub>), 2.36 (s, 4-H), 3.72 (q, *J* = 7 Hz, 2-H).

**2-Methyl-3-oxopentannitril (1e):** Sdp. 90 °C/12 Torr (Lit.<sup>45</sup>) 90 – 92 °C/20 Torr, Ausb. 45%. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.13 (t, *J*<sub>4,5</sub> = 7 Hz, 5-H), 1.49 (d, *J*<sub>2-H,2-CH<sub>3</sub></sub> = 7 Hz, 2-CH<sub>3</sub>), 2.73 (q, *J*<sub>4,5</sub> = 7 Hz, 4-H), 3.52 (q, *J*<sub>2-H,2-CH<sub>3</sub></sub> = 7 Hz, 2-H). – IR (Film): 2240 (CN) und 2200 (CN eines Enols?), 1720 cm<sup>-1</sup> (C=O).

**2-Methyl-3-oxohexannitril (1f):** Sdp. 46 – 48 °C/0.3 Torr, Ausb. 33%. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.97 (t, *J* = 7 Hz, 6-H), 1.3 – 2.1 (m, 5-H), 1.51 (d, *J* = 7 Hz, 2-CH<sub>3</sub>), 2.70 (t, *J* = 7 Hz, 4-H), 3.63 (q, *J* = 7 Hz, 2-H). – IR (Film): 2240 (C≡N), 2200 (C≡N eines Enols?), 1725 cm<sup>-1</sup> (C=O).

C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>NO (125.2) Ber. C 66.17 H 8.86 N 11.19 Gef. C 66.64 H 8.98 N 10.96

**2-Ethyl-3-oxopentannitril (1g):** Sdp. 29 – 32 °C/0.005 Torr (Lit.<sup>46</sup>) Sdp. 88 °C/12 Torr, Ausb. 29%. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.07 (t, *J* = 7 Hz, 5-H + 2-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.88 (mc, 2-CH<sub>2</sub>, diastereotop), 2.74 (q, *J* = 7 Hz, 4-H), 3.67 (Zentrum von 4 Linien des X-Teils eines A<sub>3</sub>B<sub>2</sub>X-Systems, 2-H).

**2,4-Dimethyl-3-oxopentannitril (1h):** Sdp. 33 – 34 °C/0.1 Torr (Lit.<sup>47</sup>) 95 – 96 °C/24 Torr, Ausb. 55%. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.21 (d, *J* = 7 Hz, 4-CH<sub>3</sub> und 5-H), 1.50 (d, *J* = 7 Hz, 2-CH<sub>3</sub>), 3.07 (Heptuplett, *J* = 7 Hz, 4-H), 3.78 (q, *J* = 7 Hz, 2-H).

**2-Oxocyclooctanarbonitril (4c):** Zu einer Lösung von 23.0 g (0.182 mol) Cyclooctanon in 100 ml trockenem Dichlormethan ließ man unter Feuchtigkeitsausschluß 24.8 g (0.175 mol) Chlorsulfonylisocyanat tropfen und rührte dann 66 h bei Raumtemperatur. Man tropfte 29.3 g (0.40 mol) trockenes Dimethylformamid zu, rührte weitere 1.5 h und goß dann in 200 ml Eiswasser. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wäßrige zweimal mit je 75 ml Dichlormethan



extrahiert. Man extrahierte die vereinigten organischen Phasen fünfmal mit je 60 ml 15proz. wäßriger Kaliumhydroxid-Lösung, schüttelte die vereinigten wäßrigen Phasen mit 100 ml Dichlormethan aus, säuerte die wäßrigen Phasen mit konz. Salzsäure bis pH 1 an, extrahierte viermal mit je 50 ml Dichlormethan und trocknete den Dichlormethan-Extrakt über Magnesiumsulfat. Das Lösungsmittel wurde im Rotationsverdampfer verjagt und der feste Rückstand im Kugelrohr bei 80–85°C/10<sup>-3</sup> Torr destilliert. Die farblose Substanz erstarrte während der Destillation. Schmp. 53–54°C (Lit.<sup>17</sup> 55–56°C), Ausb. 7.16 g (27%). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.0–2.8 (m, 3- bis 8-H), 3.63–3.83 (4 Signale, 1-H). – IR (KBr): 2245 (C≡N), 1705 cm<sup>-1</sup> (C=O).

**2-Oxocyclododecancarbonitril (4d)**: Aus 45.6 g (0.25 mol) Cyclododecanon, 35.4 g (0.25 mol) Chlorsulfonylisocyanat und 40.2 g (0.55 mol) Dimethylformamid analog **4c** dargestellt. Nach dem Abdestillieren des Dichlormethans blieben 28.4 g (55%) reines **4d** zurück, das aus Dichlormethan/Petrolether umkristallisiert wurde. Schmp. 97–98°C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.1–2.3 (m, 4- bis 12-H), 2.70 (mc, 3-H), 3.60 (t, *J* = 6 Hz, 1-H). – IR (KBr): 2240 (C≡N), 1715 cm<sup>-1</sup> (C=O).

C<sub>13</sub>H<sub>21</sub>NO (207.3) Ber. C 75.32 H 10.21 N 6.76 Gef. C 75.16 H 10.07 N 6.36

**4-Brom-3-oxobutannitril (3a)**: 48 g (0.58 mol) 3-Amino-3-butennitril<sup>48)</sup> wurden geschmolzen und in 450 ml 4.6 N HCl eingerührt. Die Lösung wurde 15 min gerührt und darauf 3 d im Perforator mit Diethylether extrahiert. Der Etherextrakt wurde mit Calciumchlorid getrocknet und im Rotationsverdampfer eingengt. Der Rückstand (19.9 g), ein rotes Öl, wurde in 200 ml trockenem Benzol gelöst, das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum dieser Lösung zeigte die für **1a**<sup>13)</sup> erwarteten Singulets bei –249 und –323 Hz relativ zum Signal des Benzols (δ<sub>TMS</sub> = ca. 3.05 und 1.82 ppm).

Zur benzolischen Lösung ließ man langsam (ca. 8 h) unter Rühren 32.0 g (0.20 mol) Brom in 150 ml trockenem Benzol tropfen; gleichzeitig ließ man trockenen Stickstoff durch das Reaktionsgemisch perlen (ca. 3 Blasen/s). Zur Umlagerung und Entfernung des Bromwasserstoffs wurde weitere 40 h unter Durchleiten von Stickstoff gerührt. Die klare, rote Lösung wurde von dem entstandenen klebrigen Niederschlag dekantiert und im Rotationsverdampfer eingengt. Der braune, feste Rückstand wurde mehrfach aus Chloroform/Petrolether umkristallisiert. Ausb. 14.2 g **3a** als farblose Nadeln vom Schmp. 58–59°C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.06 (s, 2H) und 4.23 (s, 2H). – IR (KBr): 2250 mit Schulter bei 2270 (C≡N), 1730 cm<sup>-1</sup> (C=O).

C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>BrNO (162.05) Ber. C 29.65 H 2.49 Br 49.35 N 8.64  
Gef. C 29.56 H 2.54 Br 49.15 N 8.46

*Allgemeine Vorschrift zur γ-Bromierung von β-Oxonitrilen*: Durch die Lösung des β-Oxonitrils (**1** bzw. **4**, 0.10 mol) in trockenem Benzol (100–400 ml) läßt man unter magnetischem Rühren trockenen Stickstoff perlen (ca. 1 Blase/s) und läßt die äquimolare Menge Brom in trockenem Benzol (70–160 ml) in solcher Geschwindigkeit zutropfen, daß sich das Brom nicht anreichert, sondern die Bromfarbe rasch verschwindet, wozu mehrere Stunden benötigt werden. Dabei scheidet sich häufig ein Feststoff ab. Nach der Zugabe des Broms wird unter ständigem Einleiten von trockenem Stickstoff solange gerührt, bis die Umlagerung **2** → **3** bzw. **5** → **6**, die durch das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum verfolgt werden kann, vollständig ist (1–3 Tage). Man dekantiert von dem manchmal ausgefallenen Niederschlag und verjagt das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer. Die acyclischen Bromide **3** werden durch Destillation des öligen, braunen Rückstandes über eine 20-cm-Einstichkolonne im Vakuum der Ölpumpe als farblose bis schwach gelbe Flüssigkeiten isoliert. Im Falle der cyclischen Bromide **6** ist der Rückstand fest; er wird aus den angegebenen Solventien umkristallisiert.

**4-Brom-3-oxopentannitril (3b)**: Sdp. 60–61°C/0.1 Torr, Ausb. 88%. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.80 (d, *J* = 7 Hz, 5-H), AB-System mit Zentrum 4.00 (δ<sub>A</sub> = 3.91, δ<sub>B</sub> = 4.09, *J*<sub>AB</sub> = *J*<sub>gem</sub> =

20 Hz, diastereotope Methylenprotonen 2-H), 4.67 (q,  $J = 7$  Hz, 4-H). – IR (Film): 2260 ( $C \equiv N$ ), 1730  $cm^{-1}$  ( $C=O$ ).

$C_5H_6BrNO$  (176.0) Ber. C 34.12 H 3.44 Br 45.40 N 7.96  
Gef. C 34.02 H 3.64 Br 45.30 N 8.11

**4-Brom-4-methyl-3-oxopentannitril (3c):** Sdp. 79–80°C/0.75 Torr, Schmp. 31–32°C, Ausb. 84%. –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 1.96$  (s, 4- $CH_3$  und 5-H), 4.17 (s, 2-H). – IR (KBr): 2260 ( $C \equiv N$ ), 1725  $cm^{-1}$  ( $C=O$ ).

$C_6H_8BrNO$  (190.1) Ber. C 37.92 H 4.24 Br 42.05 N 7.37  
Gef. C 37.68 H 4.36 Br 41.84 N 7.19

**4-Brom-2-methyl-3-oxobutannitril (3d):** Sdp. 42–44°C/0.001 Torr, Ausb. 73%. –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 1.59$  (d,  $J = 7$  Hz, 2- $CH_3$ ), 4.03 (q,  $J = 7$  Hz, 2-H), 4.27 (s, 4-H). – IR (Film): 2245 ( $C \equiv N$ ), 2200 ( $C \equiv N$  eines Enoltautomeren?), 1730  $cm^{-1}$  ( $C=O$ ).

$C_5H_6BrNO$  (176.0) Ber. C 34.12 H 3.44 Br 45.40 N 7.96  
Gef. C 33.87 H 3.59 Br 45.15 N 7.68

**erythro- und threo-4-Brom-2-methyl-3-oxopentannitril (3e):** siehe Lit.<sup>12)</sup>

**erythro- und threo-4-Brom-2-methyl-3-oxohexannitril (3f):** Sdp. 55–56°C/0.002 Torr, Ausb. 65%. –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 1.08$  (t,  $J_{5,6} = 7$  Hz, 6-H), 1.57 (d,  $J_{2-H,2-CH_3} = 7$  Hz) und 1.63 (d,  $J_{2-H,2-CH_3} = 7$  Hz) im Flächenverhältnis 1:1 (2- $CH_3$ ); 1.8–2.4 (m, 5-H), 4.03 (q,  $J_{2-H,2-CH_3} = 7$  Hz) und 4.15 (q,  $J_{2-H,2-CH_3} = 7$  Hz) im Flächenverhältnis 1:1 (2-H); 4.57 (t,  $J_{4,5} = 7$  Hz) und 4.67 (t,  $J_{4,5} = 7$  Hz) im Flächenverhältnis 1:1 (4-H). – IR ( $CHCl_3$ ): 2240, 2200 ( $C \equiv N$ ), 1725  $cm^{-1}$  ( $C=O$ ).

$C_7H_{10}BrNO$  (204.1) Ber. C 41.20 H 4.94 Br 39.16 N 6.86  
Gef. C 40.75 H 4.99 Br 39.58 N 7.17

**erythro- und threo-4-Brom-2-ethyl-3-oxopentannitril (3g):** Sdp. 62–64°C/0.003 Torr, Ausb. 79%. –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 1.10$  (aufgespaltenes t,  $J = 7$  Hz,  $CH_3CH_2$ ), 1.79 (d,  $J_{4,5} = 7$  Hz, 5-H), 1.72–2.28 (m,  $CH_3CH_2$ ), 3.98 (t,  $J = 7$  Hz) und 4.02 (t,  $J = 7$  Hz) im Flächenverhältnis 1:1 (2-H); 4.72 (q,  $J_{4,5} = 7$  Hz) und 4.85 (q,  $J_{4,5} = 7$  Hz) im Flächenverhältnis 1:1 (4-H). – IR ( $CHCl_3$ ): 2240, 2200 ( $C \equiv N$ ), 1725  $cm^{-1}$  ( $C=O$ ).

$C_7H_{10}BrNO$  (204.1) Ber. C 41.20 H 4.94 Br 39.16 N 6.86  
Gef. C 41.30 H 5.05 Br 39.30 N 7.00

**4-Brom-2,4-dimethyl-3-oxopentannitril (3h):** siehe Lit.<sup>12)</sup>

**erythro- und threo-2,4-Dibrom-3-oxopentannitril (3i):** Sdp. 59–62°C/0.005 Torr, Ausb. 76%. Die Substanz erstarrte im Kühlschrank. Aus Dichlormethan/Petrolether kristallisierten farblose Nadeln vom Schmp. 54–55°C. Das IR- und  $^1H$ -NMR-Spektrum zeigte neben **3i** ca. 30% eines Enol-Tautomeren von **3i** an. –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 1.89$  (d,  $J_{4,5} = 7$  Hz, 5-H), 5.10 (q,  $J_{4,5} = 7$  Hz, 4-H), 5.36 (s) und 5.47 (s) im Verhältnis 1:1 (2-H der beiden Diastereomeren). Ein Enol-Tautomer gab sich durch ein breites Signal bei  $\delta = 6.64$  (OH) zu erkennen, welches nach Schütteln mit  $D_2O$  verschwand. Signale bei  $\delta = 1.84$  (d,  $J_{4,5} = 7$  Hz) und 4.91 (q,  $J = 7$  Hz) können dem 5- und 4-H des Enol-Tautomeren zugeordnet werden. – IR (KBr): 3440 (breit, Enol-OH), 2250, 2200 ( $C \equiv N$ ), 1730 ( $C=O$ ), 1605  $cm^{-1}$  (Enol- $C=C$ ).

$C_5H_5Br_2NO$  (254.9) Ber. C 23.56 H 1.98 Br 62.69 N 5.49  
Gef. C 23.44 H 2.12 Br 62.56 N 5.36

**3-Brom-2-oxocyclohexancarboxitril (6a):** Ausb. 75%, aus Petrolether/Dichlormethan (1:2) schwach gelbliche, analysenreine Kristalle vom Schmp. 95–96°C. (Lit.<sup>49)</sup> 101°C). –  $^1H$ -NMR (90 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 1.5$ –2.5 (m, 4- bis 6-H), 4.67 (m, 3-H), 4.82–6.82 (sehr breit, Enol-OH).

– IR (KBr): 3240 (breit, Enol-OH), 2255 (sehr schwach, C≡N), 2205 (stark, Enol-C≡N), 1730 (schwach, C=O), 1660 cm<sup>-1</sup> (stark, Enol-C=C).

C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>BrNO (202.1) Ber. C 41.61 H 3.99 Br 39.55 N 6.93  
Gef. C 41.78 H 3.87 Br 39.77 N 6.67

**3-Brom-2-oxocyclooctanarbonitril (6c):** Ausb. 84%, aus Dichlormethan/Diethylether bräunliche Kristalle vom Schmp. 101–102 °C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.0–2.1 (m) und 2.1–2.7 (m, 4- bis 8-H), 4.1–4.6 (m, 1- und 3-H). – IR (KBr): 2240 (C≡N), 1710 cm<sup>-1</sup> (C=O).

C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>BrNO (230.1) Ber. C 46.98 H 5.26 Br 34.73 N 6.09  
Gef. C 46.95 H 5.30 Br 34.53 N 5.81

**3-Brom-2-oxocyclododecanarbonitril (6d):** Ausb. 71%, aus Dichlormethan/Diethylether farblose Nadeln vom Schmp. 139–141 °C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.35 (breites Pseudosignalett) und 1.6–2.85 (m) (4- bis 12-H), 4.33 (m, mit dem Habitus eines t, Linienseparation = 4 Hz, 1-H), 4.74 (m, mit dem Habitus eines dd, Linienseparation 12 Hz und 4 Hz, 4-H). – IR (KBr): 2240 (C≡N), 1720 cm<sup>-1</sup> (C=O).

C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>BrNO (286.2) Ber. C 54.55 H 7.04 Br 27.92 N 4.89  
Gef. C 54.37 H 7.11 Br 28.13 N 4.79

**3-Brom-5-tert-butyl-2-oxocyclohexanarbonitril (6e):** Ausb. 61%, aus Diethylether (–30 °C) farblose Nadeln vom Schmp. 147–148 °C. – <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN): δ = 0.93 (s) und 0.94 (s) im Verhältnis von ca. 1.7:1 (*tert*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> zweier Isomerer); 1.5–2.4 (m, 4-, 5-, 6-H); 4.6 (m) und 4.8 (m) (1-, 3-H); sehr flaches Signal bei 6.8–7.7 (Enol-OH). – IR (KBr): 3160 (breit, OH), 2220 (C≡N), 1650 cm<sup>-1</sup> (Enol-C=C).

C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>BrNO (258.2) Ber. C 51.18 H 6.25 Br 30.95 N 5.43  
Gef. C 50.94 H 6.43 Br 30.71 N 5.25

**3-Brom-3-methyl-2-oxocyclohexanarbonitril (6b):** Zu einer gut gerührten Suspension von 32 g (0.32 mol) Calciumcarbonat in einer Lösung von 20.2 g (0.15 mol) **4b** in 300 ml Benzol ließ man innerhalb von 6 h eine Lösung von 24.0 g (0.15 mol) Brom in 100 ml Benzol tropfen. Man rührte 4 d und zentrifugierte dann die anorganischen Salze ab. Die rote benzolische Lösung wurde im Rotationsverdampfer eingengt und das zurückbleibende dunkelrote Öl (30.4 g) im selben Volumen Diethylether gelöst. Nach Kühlen auf –30 °C wurden die auskristallisierten farblosen Nadeln von **6b** rasch abgesaugt und mit wenig gekühltem Diethylether (–30 °C) gewaschen. Durch mehrmalige Wiederholung des Kristallisierens mit der Mutterlauge konnten insgesamt 13.9 g (43%) **6b** vom Schmp. 65–66 °C gewonnen werden. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.91 (s, 3-CH<sub>3</sub>), 1.7–2.7 (m, 4-, 5-, 6-H), 4.54 (mc, 1-H). – IR (KBr): 2250 (C≡N), 1720 cm<sup>-1</sup> (breit, C=O).

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>BrNO (216.1) Ber. C 44.47 H 4.66 Br 36.98 N 6.48  
Gef. C 44.59 H 4.76 Br 37.13 N 6.42

**Dehydrobromierung von 4-Brom-3-oxopentannitril (3b) in Furan: (3,6-Dimethyl-1,4-dioxan-2,5-diylden)bisethannitril (8b):** Einer gerührten Suspension von 6.95 g (30 mmol) Silberoxid in 70 ml Furan ließ man bei Raumtemp. 2.64 g (15 mmol) **3b** in 20 ml Furan zutropfen. Man rührte 4 h, filtrierte und wusch den Rückstand mit 50 ml Ethylacetat. Das Filtrat wurde im Rotationsverdampfer eingengt, worauf ein dunkles Öl zurückblieb. Es wurde an Kieselgel mit Petrolether/Ethylacetat (2:1) chromatographiert. Als einziges definiertes Produkt kristallisierte eine weiße Substanz aus, die aus Ethanol/Petrolether umkristallisiert wurde. Ausb. 9.5 mg (0.7%) **8b** vom Schmp. 155–157 °C. – <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.59 (d, *J* = 6.3 Hz, 3-, 6-CH<sub>3</sub>); 4.54 (d, *J* = 1.6 Hz, =CHCN); 4.98 (verbreitertes q, *J* = 6.4 Hz, 3-, 6-H). – IR (KBr): 3100 (=CH–), 2220 (CN), 1695 cm<sup>-1</sup> (C=C). – MS (70 eV): *m/e* = 190 (M<sup>+</sup>, 100%).

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (190.2) Ber. C 63.15 H 5.30 N 14.73 Gef. C 62.96 H 5.31 N 14.70

**4,4-Dimethyl-3-oxo-8-oxabicyclo[3.2.1]oct-6-en-endo-2-carbonitril (7cγ):** Eine Lösung von 2.85 g (15 mmol) **3c** in 5 ml Furan wurde langsam zu einem magnetisch gerührten Gemisch von 5.21 g (22.5 mmol) Silberoxid in 75 ml Furan getropft. Man rührte 4 d, filtrierte und wusch den Rückstand zweimal mit je 50 ml Ethanol. Das Filtrat wurde 2 h mit Aktivkohle gerührt, abfiltriert und i. Vak. eingengt. Der Rückstand, ein dunkelbraunes Öl (2.08 g) wurde bei 110–140 °C/10<sup>-3</sup> Torr im Kugelrohr destilliert. Ausb. 824 mg (31%) eines leicht gelblichen Öls, das beim Abkühlen kristallisierte. Nach Umkristallisation aus Ethanol erhält man farblose Kristalle vom Schmp. 63–64 °C. – <sup>1</sup>H-NMR siehe Tab. 6. – IR (CHCl<sub>3</sub>): 2245 (C≡N), 1725 (C=O), 1590 cm<sup>-1</sup> (C=C).

C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub> (177.2) Ber. C 67.78 H 6.26 N 7.90 Gef. C 67.66 H 6.33 N 7.70

**Dehydrobromierung von 4-Brom-2-methyl-3-oxobutanitril (3d) in Furan: 2,2'-(1,4-Dioxan-2,5-diyliden)bispropannitril (8d) und 2-(4-Cyantetrahydro-4-methyl-5-oxo-2H-pyran-2-yliden)propannitril (9d)**

a) Eine auf –20 °C gekühlte Lösung von 4.07 g (10 mmol) Silbernonafluorbutansulfonat in 40 ml Furan wurde unter Stickstoff mit 1.76 g (10 mmol) **3d** versetzt. Man ließ 1.09 g (10.8 mmol) Triethylamin zutropfen, wobei weißes Silberbromid ausfiel, rührte noch 2 min, filtrierte, engte das Filtrat im Rotationsverdampfer ein und filtrierte das zurückgebliebene dunkelbraune Öl über eine Kieselgelsäule (10 × 1.5 cm). Man wusch die Säule mit 1 l Ethylacetat, engte das Eluat ein und chromatographierte an Kieselgel (Säule A) mit Petrolether/Ethylacetat (4:1). Zwei definierte Substanzen wurden eluiert, die durch PSC an Kieselgel mit Petrolether/Ethylacetat (2:1) weiter gereinigt wurden.

Die zuerst eluierte Substanz (**8d**, 30 mg) hatte den Schmp. 114–115 °C. – <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.82 (t, J = 1.1 Hz, CH<sub>3</sub>); AB-System von 3- und 6-H mit Zentrum bei 4.99, δ<sub>A</sub> = 4.92, δ<sub>B</sub> = 5.06, J<sub>AB</sub> = J<sub>3,3</sub> = J<sub>6,6</sub> = 16 Hz. – IR (CHCl<sub>3</sub>): 2210 (konj. C≡N), 1660 cm<sup>-1</sup> (C=C). – MS (70 eV): m/e = 190 (100%, M<sup>+</sup>).

Als zweite Substanz wurde **9d** eluiert, das aus Ethanol/Pentan umkristallisiert wurde. Ausb. 150 mg, Schmp. 111–112 °C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.63 (s, 4-CH<sub>3</sub>), 1.88 (t, J = 1 Hz, CH<sub>3</sub>CCN); AB-System von 3-H<sub>2</sub> mit Zentrum bei 3.34, δ<sub>A</sub> = 3.50, δ<sub>B</sub> = 3.18, J<sub>AB</sub> = J<sub>3,3(gem)</sub> = 16 Hz, dessen Linien zu Quartetts aufgespalten sind (<sup>5</sup>J<sub>3-H,CH<sub>3</sub></sub> = 1 Hz); AB-System von 6-H<sub>2</sub> mit Zentrum bei 4.72, δ<sub>A</sub> = 4.79, δ<sub>B</sub> = 4.66, J<sub>AB</sub> = J<sub>6,6</sub> = 18 Hz. – IR (KBr): 2250 (C≡N), 2210 (konj. C≡N), 1740 (C=O), 1655 cm<sup>-1</sup> (C=C). – MS (20 eV): m/e = 190 (100%, M<sup>+</sup>).

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (190.1) Ber. C 63.15 H 5.30 N 14.73 Gef. C 63.05 H 5.34 N 14.63

b) Zu einer Suspension von 2.32 g (10 mmol) Silberoxid in 25 ml Furan fügte man unter Rühren 0.88 g (5.0 mmol) **3d**. Das Reaktionsgemisch wurde 19 h gerührt und gaschromatographisch untersucht. Das GC unterschied sich kaum von dem des nach a) erhaltenen Reaktionsgemischs.

**endo-2,endo-4- und endo-2,exo-4-Dimethyl-3-oxo-8-oxabicyclo[3.2.1]oct-6-en-exo-2-carbonitril (7eα, 7eβ):** Eine magnetisch gerührte Lösung von 6.00 g (31.6 mmol) **3e** in 150 ml Furan wurde unter Eiskühlung mit 10.42 g (45 mmol) Silberoxid versetzt. Nach 20 h Rühren bei Raumtemp. wurde der Niederschlag abfiltriert und dreimal mit je 20 ml Dichlormethan gewaschen. Die hellgelbe Reaktionslösung wurde im Rotationsverdampfer eingengt. Das Rohprodukt enthielt laut GC (OV-101, 80–230 °C, 8 °/min) zwei Verbindungen im Verhältnis ca. 1:5 mit den Retentionszeiten 7.85 und 8.08 min. Die Reaktionsmischung wurde über 20 g Kieselgel mit Petrolether/Ethylacetat (1:1) als Elutionsmittel filtriert. Nach Abziehen des Lösungsmittels blieben 4.73 g (84%) eines gelben Öls zurück, das beim Kratzen mit einem Glasstab fest wurde. Man kristallisierte aus 15 ml Ethanol um und erhielt 1.24 g (22%) reines Stereoisomeres **7eα** vom Schmp.

106–108 °C, welches nach den Spektren mit der von uns früher beschriebenen Substanz<sup>12)</sup> identisch war.

Die Mutterlauge der Kristallisation, die laut GC ein Isomerengemisch im Verhältnis ca. 1:1 enthält, wurde einer Mitteldruckchromatographie an Kieselgel mit Petrolether/Ethylacetat (4:1) als Laufmittel unterworfen (5 hintereinander geschaltete Säulen A). Wir erhielten keine befriedigende Trennung, es konnten jedoch 25 mg kristallines **7e $\beta$**  vom Schmp. 88–91 °C isoliert werden. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (Tab. 6) stimmte mit dem der von uns früher beschriebenen Substanz<sup>12)</sup> überein.

Die Mutterlauge der Kristallisation wurde mittels GC/MS untersucht (20-m-Kapillarsäule, SE-30, 50–220 °C, 5 °C/min). Das Chromatogramm zeigte 3 Peaks mit  $m/e = 178$  (MH<sup>+</sup> von **7e**) im Verhältnis von ca. 3:2:1. Das 90-MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum dieses Gemisches in CDCl<sub>3</sub> zeigte neben den Signalen von **7e $\alpha$**  und **7e $\beta$**  (Tab. 6) weitere Signale bei  $\delta = 1.02$  (d,  $J = 6.9$  Hz), 1.74 (s) und 2.98 (dq,  $J = 6.9$  und 4.6 Hz), die dem Isomeren **7e $\delta$**  zugeordnet werden können, sowie  $\delta = 1.39$  (d,  $J = 7.6$  Hz) des Isomeren **7e $\gamma$** <sup>50)</sup>.

#### Röntgenstrukturanalyse von **7e $\alpha$** \*)

Die Verbindung kristallisiert aus Ethanol in der Raumgruppe  $P2_1/n$  mit  $Z = 4$  Molekülen pro Elementarzelle. Zur Untersuchung wurde ein  $0.15 \times 0.40 \times 0.50$  mm<sup>3</sup> großer Kristall verwendet, der in einer dünnen Glaskapillare befestigt war. Alle quantitativen kristallographischen Messungen wurden mit einem mit Tieftemperatureinrichtung (SYNTEX LT-1) ausgerüsteten computer-gesteuerten SYNTEX P $\bar{1}$ -Vierkreisdiffraktometer bei ca. 120 K unter Verwendung von monochromatisierter Mo-K $\alpha_1$ -Strahlung ( $\bar{\lambda} = 71.069$  pm) durchgeführt. Die aus den  $2\Theta$ -Werten von 30 automatisch zentrierten Reflexen ( $32.12^\circ \leq 2\Theta \leq 46.60^\circ$ ) mit Hilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate<sup>51)</sup> bestimmten Gitterkonstanten sind  $a = 623.6(1)$ ,  $b = 1439.5(2)$ ,  $c = 1015.1(2)$  pm,  $\beta = 108.75(1)^\circ$ .

Die Messung der Intensitätsdaten erfolgte im  $\omega$ -scan-Modus mit einem Winkelbereich von  $0.75^\circ$  und Scangeschwindigkeiten von  $3.0$  bis  $24.0^\circ/\text{min}$ , je nach Reflexintensität. Die Untergrundstrahlung wurde für je 50% der Gesamtmeßzeit an beiden Seiten des Reflexzentrums gemessen. Bis zu einem maximalen Streuwinkel  $2\Theta_{\text{max}} = 70^\circ$  wurden auf diese Weise 3789 unabhängige Reflexe gemessen, von denen 2897 mit  $I_{\text{obs}} \geq 2\sigma(I_{\text{obs}})$  als beobachtete klassifiziert wurden. Die Rohdaten wurden entsprechend dem systematischen Intensitätsabfall von drei Referenzreflexen, der gegen Ende der Datensammlung etwa 3% betrug, skaliert und einer Lorentz- und Polarisationskorrektur unterworfen. Mit Hilfe direkter Methoden (MULTAN)<sup>52)</sup> erhielt man ein Strukturmodell, das mit Hilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate im Vollmatrix-Verfahren verfeinert wurde. Zusätzlich zu den beobachteten Daten wurden solche Reflexe verwendet, deren berechnete Intensität größer war als  $2\sigma(I_{\text{obs}})$ . Auf diese Weise trugen 3435 Reflexe zur Verfeinerung von 162 Variablen bei (Skalierungsfaktor, Positionsparameter, anisotrope Temperaturfaktoren für C-, O- und N-Atome, isotrope Temperaturfaktoren für H-Atome) bis zu  $R = 0.053$  bzw.  $R_w = 0.076$  mit  $\omega = [\sigma^2(F) + 0.0125|F| + 0.001|F|^2]^{-1}$ . Die geschätzte Standardabweichung einer Beobachtung vom Gewicht eins betrug  $\sigma = 1.47$ .

*endo-4-Ethyl-endo-2-methyl-3-oxo-8-oxabicyclo[3.2.1]oct-6-en-exo-2-carbonitril (7fa), exo-4-Ethyl-exo-2-methyl-3-oxo-8-oxabicyclo[3.2.1]oct-6-en-endo-2-carbonitril (7fy) und endo-4-Ethyl-exo-2-methyl-3-oxo-8-oxabicyclo[3.2.1]oct-6-en-endo-2-carbonitril (7fd):* Zu einer gerührten Aufschlammung von 1.74 g (7.5 mmol) Silberoxid in 30 ml Furan ließ man eine Lösung von

\*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50078, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

1.02 g (5.0 mmol) **3f** tropfen. Man rührte 14 h, filtrierte, wusch den Rückstand zweimal mit je 20 ml Dichlormethan, destillierte das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer ab, nahm den öligen Rückstand in Petrolether/Ethylacetat (2:1) auf und filtrierte über Kieselgel. Nach Verdampfen des Lösungsmittels blieben 816 mg eines zähen, hellgelben Öls zurück, das aus Ethanol/Petrolether kristallisiert werden konnte. Ausb. 430 mg (45%) **7f $\alpha$** , farblose Nadeln vom Schmp. 91–92°C. – <sup>1</sup>H-NMR siehe Tab. 6. – IR (KBr): 3080 (–CH=), 2225 (C $\equiv$ N), 1720 (C=O), 1585 cm<sup>-1</sup> (C=C).

C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub> (191.2) Ber. C 69.09 H 6.88 N 7.32 **7f $\alpha$** : Gef. C 68.94 H 6.91 N 7.40  
**7f $\gamma$ /7f $\delta$** : Gef. C 69.05 H 6.78 N 7.49

Die Mutterlauge wurde eingengt. Der ölige Rückstand (382 mg, 40%) bestand laut <sup>1</sup>H-NMR aus den Isomeren **7f $\alpha$**  und **7f $\gamma$**  im Verhältnis 1:1. Durch präparative Mitteldruckflüssigkeitschromatographie an Kieselgel (Säule B) mit Benzol als Elutionsmittel konnten 30 mg eines kristallinen, farblosen Gemisches von **7f $\gamma$**  und **7f $\delta$**  im Verhältnis 77:23 isoliert werden. – <sup>1</sup>H-NMR siehe Tab. 6. – IR (KBr): 3090 (–CH=), 2220 (C $\equiv$ N), 1710 (C=O), 1585 cm<sup>-1</sup> (C=C).

*endo-2-Ethyl-endo-4-methyl-3-oxo-8-oxabicyclo[3.2.1]oct-6-en-exo-2-carbonitril (7g $\alpha$ ), exo-2-Ethyl-exo-4-methyl-3-oxo-8-oxabicyclo[3.2.1]oct-6-en-endo-2-carbonitril (7g $\gamma$ ) und exo-2-Ethyl-endo-4-methyl-3-oxo-8-oxabicyclo[3.2.1]oct-6-en-endo-2-carbonitril (7g $\delta$ )*: Zu einer gerührten, eisgekühlten Suspension von 5.67 g (24 mmol) Silberoxid in 50 ml Furan ließ man 3.33 g (16 mmol) **3g** in 10 ml Furan tropfen. Man rührte 19 h bei Raumtemp., filtrierte und wusch den Rückstand zweimal mit je 20 ml Ethanol. Das Filtrat wurde im Rotationsverdampfer eingengt, der Rückstand in Dichlormethan gelöst und die Lösung über Kieselgel filtriert. Nach Verdampfen des Lösungsmittels blieben 2.53 g (83%) eines gelblichen Feststoffs zurück, der laut <sup>1</sup>H-NMR aus den Isomeren **7g $\alpha$**  und **7g $\gamma$**  im Verhältnis 81:19 bestand. Er wurde aus Ethanol/Petrolether umkristallisiert und ergab 1.52 g (50%) reines **7g $\alpha$**  in farblosen Blättchen vom Schmp. 121–122°C. – <sup>1</sup>H-NMR siehe Tab. 6. – IR (KBr): 3080 (–CH=), 2220 (C $\equiv$ N), 1710 (C=O), 1585 cm<sup>-1</sup> (C=C).

C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub> (191.2) Ber. C 69.09 H 6.85 N 7.32 **7g $\alpha$** : Gef. C 69.18 H 6.86 N 7.20  
**7g $\gamma$ /7g $\delta$** : Gef. C 69.31 H 6.98 N 7.44

Die Mutterlauge wurde eingengt und mit Petrolether/Ethylacetat (5:1) an Kieselgel (Säule B) chromatographiert; man sammelte 100 Fraktionen à 7 ml. Die Fraktionen 28–34 enthielten vorwiegend das Isomere **7g $\alpha$** . Aus den Fraktionen 35–50 isolierte man 342 mg (11%) eines Festkörpers, der nach Kristallisation aus Petrolether/Ethanol bei 57–58°C schmolz. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigte die Signale (Tab. 6) der Isomeren **7g $\gamma$**  und **7g $\delta$**  im Verhältnis 87:13. – IR (KBr): 3080 (–CH=), 2235 (C $\equiv$ N), 1710 (C=O), 1590 cm<sup>-1</sup> (C=C).

*endo-2,4,4-Trimethyl-3-oxo-8-oxabicyclo[3.2.1]oct-6-en-exo-2-carbonitril (7h $\alpha$ )*: Zu einer gerührten Suspension von 5.47 g (23.6 mmol) Silberoxid in 75 ml Furan ließ man 3.06 g (15 mmol) **3h** in 10 ml Furan tropfen. Man rührte 18 h bei Raumtemp., filtrierte und wusch den Rückstand mit 40 ml Ethylacetat. Die Lösung wurde über Kieselgel filtriert, das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand, ein gelbes Öl, aus Ethanol/Petrolether kristallisiert. Ausb. 347 mg **7h $\alpha$**  in farblosen Kristallen vom Schmp. 83–85°C. Die Mutterlauge wurde eingengt und im Kugelrohr bei 80°C/10<sup>-3</sup> Torr destilliert. Man erhielt weitere 1.82 g **7h $\alpha$**  als gelbliches Öl, das beim Stehenlassen kristallisierte. Gesamtausb. 2.16 g (75%). – <sup>1</sup>H-NMR siehe Tab. 6. – IR (CHCl<sub>3</sub>): 2230 (C $\equiv$ N), 1720 (C=O), 1590 cm<sup>-1</sup> (C=C).

C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub> (191.2) Ber. C 69.09 H 6.85 N 7.32 Gef. C 69.02 H 6.95 N 7.35

*endo(?)*-2-Brom-endo-4-methyl-3-oxo-8-oxabicyclo[3.2.1]oct-6-en-exo(?)*-2-carbonitril (7i $\alpha$ )*  
*und endo(?)*-2-Brom-exo-4-methyl-3-oxo-8-oxabicyclo[3.2.1]oct-6-en-exo(?)*-2-carbonitril (7i $\beta$ )*:

Zu einer Suspension von 1.16 g (5.0 mmol) Silberoxid in 20 ml Furan ließ man unter Eiskühlung und Rühren 1.27 g (5.0 mmol) **3i** in 5 ml Diethylether tropfen. Man rührte 3 h bei Raumtemp., filtrierte und wusch den Rückstand mit 60 ml Ethylacetat. Das Filtrat wurde im Rotationsverdampfer eingengt, der ölige Rückstand in Petrolether/Ethylacetat (2:1) aufgenommen und die Lösung über Kieselgel filtriert. Man verdampfte das Lösungsmittel und chromatographierte den Rückstand an Kieselgel (Säule B) mit Petrolether/Ethylacetat (4:1). Zuerst wurden 218 mg (18%) **7ia** eluiert, welches aus Petrolether umkristallisiert wurde. Schmp. 95–96°C. – <sup>1</sup>H-NMR siehe Tab. 6. – IR (KBr): 3080 (–CH=), 2235 (C≡N), 1740 (C=O), 1585 cm<sup>-1</sup> (C=C).

C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>BrNO (242.1) Ber. C 44.66 H 3.23 Br 33.01 N 5.79  
Gef. C 44.73 H 3.29 Br 33.18 N 5.59

Aus den folgenden Fraktionen wurden 19 mg (1%) **7iβ** erhalten, das jedoch nur durch das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum charakterisiert wurde (Tab. 6).

*exo-4- und endo-4-Methyl-3-oxo-8-oxabicyclo[3.2.1]oct-6-en-endo-2-carbonitril (7bγ und 7bδ) durch Enthalo-genierung von 7i:* Zu einer magnetisch gerührten Suspension von 4.63 g (20 mmol) Silberoxid in 75 ml Furan und 25 ml Diethylether ließ man unter Eiskühlung 5.08 g (20 mmol) **3i** in 20 ml Diethylether tropfen und rührte anschließend 3 h bei Raumtemperatur. Die Silber-salze wurden abfiltriert und mit 80 ml Ethanol gewaschen. Das mit der Waschflüssigkeit vereinigte Filtrat wurde im Rotationsverdampfer eingengt, der rote, ölige Rückstand in 100 ml mit Ammoniumchlorid gesättigtem Methanol<sup>5)</sup> gelöst und die Lösung mit aus 16.34 g (0.25 mol) Zn-Staub frisch hergestelltem Zn/Cu-Paar<sup>53)</sup> versetzt. Die Suspension wurde 2 h gerührt, wobei die rote Färbung vollständig verschwand. Man filtrierte das überschüssige Zn/Cu-Paar ab, engte das Filtrat im Rotationsverdampfer ein und digerierte den Ammoniumchlorid enthaltenden Rückstand mit 100 ml Diethylether. Die Etherphase wurde abgetrennt und eingengt; der Rückstand wurde über Kieselgel mit Petrolether/Ethylacetat (2:1) filtriert. Das nach Verdampfen des Eluens zurückgebliebene gelbe Öl (646 mg) wurde an Säule B mit Petrolether/Ethylacetat (7:2) chromatographiert. Von den 100 Fraktionen à 5 ml enthielten die Fraktionen 76–90 laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum insgesamt 310 mg (10%) **7bγ** und **7bδ**, welche jedoch nicht getrennt, sondern nur angereichert werden konnten. Die Fraktionen 76–79 ergaben ein Gemisch der Isomeren **7bδ** und **7bγ** im Verhältnis 9:1, das aus Petrolether im gleichen Verhältnis wieder auskristallisierte. Schmp. 78–79°C. – <sup>1</sup>H-NMR siehe Tab. 6. – IR (KBr): 3080 (=CH–), 2240 (C≡N), 1715 (C=O), 1585 cm<sup>-1</sup> (C=C). – MS (70 eV): *m/e* = 163 (25%, M<sup>+</sup>), 148 (15, M – CH<sub>3</sub>), 135 (43, M – CO), 107 (100).

C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>2</sub> (163.1) Ber. C 66.25 H 5.56 N 8.58 Gef. C 66.12 H 5.52 N 8.49

Aus den Fraktionen 80–90 konnten 32 mg eines nicht kristallinen Gemisches der Isomeren **7bγ** und **7bδ** im Verhältnis 1:1 isoliert werden. <sup>1</sup>H-NMR siehe Tab. 6.

*6-Methyl-10-oxo-11-oxa-(1α,2β,5β,6α)tricyclo[4.3.1.1<sup>2,5</sup>]jundec-3-en-1-carbonitril (10bδ):* Zu einer Suspension von 1.74 g (0.75 mmol) Silberoxid in 30 ml Furan ließ man unter Rühren 1.08 g (5.0 mmol) **6b** in 7 ml Dichlormethan tropfen und rührte 64 h. Man filtrierte, wusch den Rückstand mit 40 ml Dichlormethan, engte das Filtrat i. Vak. ein, löste den Rückstand in Petrolether/Ethylacetat (2:1) und filtrierte über Kieselgel. Nach Verdampfen des Lösungsmittels blieben 576 mg eines gelben Öls zurück, das an Kieselgel (Säule B) mit Petrolether/Ethylacetat (7:1) chromatographiert wurde; man sammelte 80 Fraktionen à 8 ml. Aus den Fraktionen 28–32 isolierte man 99 mg (10%) kristallines **10bδ** vom Schmp. 138–139°C. – <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.97 (s, 6-CH<sub>3</sub>), 1.5–2.7 (m, 7- bis 9-H), 4.69 (verbreitertes s, 5-H), 5.13 (verbreitertes s, 2-H), 6.56 (aufgespaltenes Signal, 3-, 4-H). – IR (KBr): 3090 (–CH=), 2230 (C≡N), 1725 (C=O), 1575 cm<sup>-1</sup> (C=C).

C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub> (203.2) Ber. C 70.92 H 6.45 N 6.89 Gef. C 70.91 H 6.34 N 6.91

*16-Oxo-17-oxa-(1 $\alpha$ , 11 $\beta$ , 12 $\beta$ , 15 $\beta$ )tricyclo[9.4.1.1<sup>12,15</sup>]heptadec-13-en-1-carbonitril (10d $\gamma$ ):* Zu einer eisgekühlten Suspension von 1.74 g (75 mmol) Silberoxid in 50 ml Furan ließ man unter Rühren 1.43 g (5.0 mmol) **6d** in 10 ml Furan tropfen. Man ließ auf Raumtemp. erwärmen, rührte weitere 20 h, filtrierte, wusch den Rückstand mit 40 ml Dichlormethan und engte das Filtrat im Rotationsverdampfer ein. Der Rückstand wurde in Dichlormethan gelöst und über Kieselgel filtriert. Nach Verdampfen des Lösungsmittels blieb ein gelbes Öl zurück, das aus Ethanol/Petroläther in farblosen Nadeln kristallisierte. Ausb. 267 mg (20%) **10d $\gamma$**  vom Schmp. 118–119°C. Der nach Verdampfen der Mutterlauge zurückgebliebene ölige Rückstand wurde an Kieselgel (Säule B) mit Petrolether/Ethylacetat (6:1) chromatographiert, wodurch weitere 146 mg (11%) **10d $\gamma$**  gewonnen wurden. – <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.94–2.50 (m, 2- bis 10-H), 3.40 (m, 11-H), 4.79 (dd,  $J_{11,12}$  = 3.8,  $J_{12,13}$  = 1.6 Hz, 12-H), 4.90 (d,  $J_{14,15}$  = 1.5 Hz, 15-H), AB-System von 13- und 14-H, zentriert bei 6.42 mit  $\delta_A$  = 6.36,  $\delta_B$  = 6.48,  $J_{AB}$  = 6.1 Hz, dessen Linien verdoppelt sind mit  $J_{12,13} \approx J_{14,15}$  = 1.6 Hz. – IR (KBr): 3080 (–CH=), 2240 (C $\equiv$ N), 1740 (C=O), 1580 cm<sup>-1</sup> (C=C).

C<sub>17</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>2</sub> (273.3) Ber. C 74.69 H 8.48 N 5.12 Gef. C 74.49 H 8.35 N 4.83

*Umsetzung von 3-Brom-2-oxocyclohexancarbonitril (6a) mit Furan: 2,3,4,4a,7,8,9,9a,-Octahydrodibenzof[b,e][1,4]dioxin-1,6-dicarbonitril (11a) und 3a,6,7,8,8a,8b-Hexahydrofuro[3,2-b]benzofuran-5-carbonitril (12Aa):* Zu einer Suspension von 6.95 g (30 mmol) Silberoxid in 90 ml Furan ließ man 3.21 g (15 mmol) **6a** tropfen. Danach wurde das Reaktionsgemisch 4 h unter Rückfluß gerührt. Man filtrierte, wusch den Rückstand mit 150 ml Diethylether, engte im Rotationsverdampfer ein und filtrierte den in Petrolether/Ethylacetat (1:1) gelösten Rückstand über Kieselgel. Nach Verdampfen des Lösungsmittels blieben 2.1 g eines rotbraunen Öls zurück. Die Hälfte davon (1.05 g) wurde an Kieselgel (Säule B) mit Petrolether/Ethylacetat (7:2) chromatographiert; 100 Fraktionen à 5 ml wurden gesammelt. Aus den Fraktionen 61–69 kristallisierten 332 mg (37%) **11a** in farblosen Nadeln vom Schmp. 259–262°C. – <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.55–2.37 (m, 2- bis 4-H und 7- bis 9-H), 4.46 (m, 4a-H und 9a-H). – IR (KBr): 2210 (C $\equiv$ N), 1650 cm<sup>-1</sup> (C=C). – MS (70 eV):  $m/e$  = 242 (47%, M<sup>+</sup>), 122 (100).

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (242.3) Ber. C 69.41 H 5.82 N 11.56 Gef. C 69.35 H 5.82 N 11.64

Die Mutterlaugen der Fraktionen 61–69 und die Fraktionen 54–60, die laut DC mehrere Verbindungen enthielten, wurden vereinigt und erneut chromatographiert, dieses Mal mit Benzol/Ethylacetat (4:1). Man sammelte wiederum 100 Fraktionen à 5 ml. Aus Fraktion 54 und 55 wurden 36 mg (1.3%) kristallines **12Aa** vom Schmp. 250–252°C. (Zers.) erhalten. – <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>), siehe Seite 359. – IR (KBr): 3080 (–CH=), 2200 (konj. C $\equiv$ N), 1655 (NC–C=C–O), 1600 cm<sup>-1</sup> (C=C–O). – MS (70 eV):  $m/e$  = 189 (76%, M<sup>+</sup>), 107 (100).

*7-tert-Butyl-3a,6,7,8,8a,8b-hexahydrofuro[3,2-b]benzofuran-5-carbonitril (12Ae):* Zu einer Suspension von 1.74 g (7.5 mmol) Silberoxid in 40 ml Furan ließ man unter Rühren 1.29 g (5.0 mmol) **6e** in 30 ml Dichlormethan tropfen. Man rührte 52 h, filtrierte, wusch den Rückstand mit 40 ml Dichlormethan und engte i. Vak. ein. Der Rückstand wurde in Petrolether/Ethylacetat (2:1) gelöst und über Kieselgel filtriert. Nach Verdampfen des Lösungsmittels blieben 787 mg eines zähen braunen Öls zurück, das an Kieselgel (Säule B) mit Petrolether/Ethylacetat (7:1) chromatographiert wurde; man sammelte 100 Fraktionen à 5 ml. Die Fraktionen 54–63 ergaben nach Einengen 221 mg (17%) kristallines **12Ae**, das aus Petrolether umkristallisiert wurde. – Schmp. 138–139°C. – <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.93 (s, tBu), 1.2–2.5 (m, 6- bis 8-H), 2.75–3.10 (m, 8a-H), 4.90 (t,  $J_{3a,8b} \approx J_{8a,8b}$  = 5.7 Hz, 8b-H), 5.31 (t,  $J_{2,3} \approx J_{3,3a}$  = 2.7 Hz, 3-H), 5.68 (dd,  $J_{3,3a}$  = 2.7,  $J_{3a,8b}$  = 5.2 Hz, 3a-H), 6.60 (d,  $J_{2,3}$  = 2.6 Hz, 2-H). – IR (KBr): 3100 (–CH=), 2200 (C $\equiv$ N), 1665 (NC–C=C–O), 1600 cm<sup>-1</sup> (C=C–O).

C<sub>15</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>2</sub> (245.3) Ber. C 73.44 H 7.81 N 5.71 Gef. C 73.46 H 7.73 N 5.59



- 1) R. Herter, Diplomarbeit und Dissertation, Univ. Stuttgart 1977 und 1980.
- 2) E. Wolf, Dissertation, Univ. Stuttgart 1979.
- 3) Röntgenstrukturanalyse.
- 4) H. M. R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **85**, 877 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 819 (1973), und neuere Arbeiten dieses Autors.
- 5) H. Takaya, S. Makino, Y. Hayakawa und R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 1765 (1978); dort sind frühere Arbeiten von R. Noyori und Mitarbeitern zitiert.
- 6) Zum Mechanismus siehe Lit.<sup>4,6a,6b</sup>): 6a) R. Noyori, Y. Hayakawa, H. Takaya, S. Murai, R. Kobayashi und N. Sonoda, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 1759 (1978). – 6b) D. I. Rawson, B. K. Carpenter und H. M. R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 1786 (1979).
- 7) 7a) J. G. Aston und J. D. Newkirk, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 3900 (1951). – 7b) J. G. Burr und M. J. S. Dewar, *J. Chem. Soc.* **1954**, 1201. – 7c) A. W. Fort, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 2620 (1962). – 7d) N. J. Turro und W. B. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 3258 (1965). – 7e) F. G. Bordwell und R. G. Scamehorn, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 6751 (1968). – 7f) F. G. Bordwell und M. W. Carlson, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 3370 (1970).
- 8) 8a) A. W. Fort, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 4979 (1962). – 8b) R. C. Cookson, M. J. Nye und G. Subrahmanyam, *J. Chem. Soc. C* **1967**, 473.
- 9) 9a) B. Föhlisch, W. Gottstein, R. Kaiser und I. Wanner, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 3005. – 9b) B. Föhlisch, W. Gottstein, R. Herter und I. Wanner, *J. Chem. Res. (S)* **1981**, 246. – 9c) B. Föhlisch, E. Gehlrich und R. Herter, *Angew. Chem.*, im Druck; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, im Druck.
- 10) 10a) J. Mann und A. A. Usmani, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 1119. – 10b) A. P. Cowling, J. Mann und A. A. Usmani, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1981**, 2116.
- 11) P. Matzinger und C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **62**, 2325 (1979).
- 12) B. Föhlisch, D. Lutz, W. Gottstein und U. Dukek, *Liebigs Ann. Chem.* **1977**, 1847.
- 13) H. Dahn und H. Hauth, *Helv. Chim. Acta* **47**, 1424 (1964).
- 14) Übersicht: O. Bayer in *Methoden der Organ. Chemie (Houben-Weyl-Müller)*, 4. Aufl., Bd. 7/2c, S. 2491, Thieme, Stuttgart 1977.
- 15) 15a) H. Bredereck, B. Föhlisch und R. Franz, *Makromol. Chem.* **92**, 70 (1966). – 15b) E. Brown, M. Raoult und J. Touet, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1971**, 2195.
- 16) R. E. Meyer, *Helv. Chim. Acta* **16**, 1291 (1933).
- 17) M. E. Kuehne, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 5400 (1959).
- 18) M. E. Kuehne, *J. Org. Chem.* **35**, 171 (1970).
- 19) 19a) G. Lohaus, *Chem. Ber.* **100**, 2719 (1967). – 19b) K. Claus, H. J. Friedrich und H. Jensen, *Liebigs Ann. Chem.* **1974**, 561. – 19c) J. K. Rasmussen und A. Hassner, *Synthesis* **1973**, 682.
- 20) J. Cantacuzène, M. Atlani und J. Anibié, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 2335.
- 21) 21a) C. Bottegi, G. Consiglio, G. Ceccarelli und A. Stefani, *J. Org. Chem.* **37**, 1835 (1972). – 21b) P. Scribe und J. Wiemann, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1971**, 2268. – 21c) M. Mailloux, J. Weinman und S. Weinman, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1974**, 203.
- 22) 22a) A. Kasahara, T. Izumi, A. Suzuki und T. Takeda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **49**, 3711 (1976). – 22b) R. Kinzel, A. J. Duggan, T. Eisner und J. Meinwald, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 3913.
- 23) Zur Kennzeichnung der räumlichen Orientierung der Substituenten von 8-Oxabicyclo[3.2.1]octenen haben wir früher<sup>12</sup>) die Stereodescriptoren „äquatorial“ und „axial“ verwendet, da die Bicyclen **7** als überbrückte Cyclohexane aufgefaßt werden können. Für die Nomenklatur benutzen wir fortan die zur Beschreibung von Bicycloalkanen allgemein verwendbaren Descriptoren „endo“ und „exo“ in Einklang mit *Chem. Abstr., Index Guide* **1977**, Appendix IV, Section E-203, S. 165 I, sowie Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie, 4. Aufl., 3. und 4. Ergänzungswerk, Bd. 21/1, S. XVII, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1978.
- 24) W. R. Busing, K. O. Martin und H. A. Levy, ORFFE, Report ORNL-TM-306, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee 1964.
- 25) Ausführliche Diskussion siehe Ref. 1,2).
- 26) H. M. R. Hoffmann und M. N. Iqbal, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4487.
- 27) H. M. R. Hoffmann, K. E. Clemens und R. H. Smithers, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 3940 (1972).
- 28) N. J. Turro, S. S. Edelson, J. R. Williams, T. R. Darling und W. B. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 2283 (1969).
- 29) N. J. Turro, S. S. Edelson und R. B. Gagosian, *J. Org. Chem.* **35**, 2058 (1970).
- 30) A. E. Hill, G. Greenwood und H. M. R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 1338 (1973).
- 31) Die stärkere Kopplung der Protonen axialer Methylgruppen mit äquatorialen Nachbarprotonen wurde bei verschiedenen Cyclohexanen beobachtet: L. M. Jackmann und S. Sternhell, *Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry*, 2. Aufl.

- S. 298, Pergamon Press, Oxford 1969. Mit dieser Regel stehen die NMR-Daten zahlreicher methylsubstituierter 8-Oxabicyclo[3.2.1]oct-6-en-3-one in Einklang<sup>6b,27)</sup>.
- 32) <sup>32a)</sup> R. N. Jones, D. A. Ramsay, F. Herling und K. Dobriner, J. Am. Chem. Soc. **74**, 2828 (1952). — <sup>32b)</sup> E. J. Corey, J. Am. Chem. Soc. **75**, 2301, 3297 (1953). — <sup>32c)</sup> N. L. Allinger und J. Allinger, J. Am. Chem. Soc. **80**, 5476 (1958). — <sup>32d)</sup> Vgl. auch die IR-Spektren zweier stereoisomere 2,4-Dibrom-8-oxabicyclo[3.2.1]oct-6-en-3-one: H. Takaya, S. Makino, Y. Hayakawa und R. Noyori, J. Am. Chem. Soc. **100**, 1765 (1978).
- 33) J. G. Vinter und H. M. R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. **96**, 5466 (1974).
- 34) P. v. R. Schleyer, T. M. Su, M. Saunders und J. C. Rosenfeld, J. Am. Chem. Soc. **91**, 5174 (1969).
- 35) Huisgen postulierte als erster den 1,3-Dipol-Charakter von Allyllium-2-olaten: R. Huisgen, Angew. Chem. **75**, 604 (1963), dort S. 606; Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **2**, 633 (1963).
- 36) R. Herter, E. Wolf und B. Föhlisch, Manuskript in Vorbereitung.
- 37) R. Herter und B. Föhlisch, Chem. Ber. **115**, 381 (1982), nachstehend.
- 38) W. Blum und W. Richter, J. Chromatogr. **132**, 249 (1977).
- 39) K. Grob, J. Chromatogr. **151**, 311 (1978).
- 40) E. Stahl, Dünnschichtchromatographie, 2. Aufl., S. 854, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1967.
- 41) G. Helmchen und B. Glatz, Ein apparativ einfaches System und Säulen höchster Trennleistung zur präparativen Mitteldruck-Flüssigkeitschromatographie, in G. Helmchen, Habilitationsschrift, Univ. Stuttgart 1980.
- 42) H. Bredereck, B. Föhlisch, R. Franz, D. Tagoe, K. Diebel und B. Krämer, Makromol. Chem. **99**, 96 (1966).
- 43) E. Brown, M. Ragault und J. Touet, Bull. Soc. Chim. Fr. **1971**, 2200.
- 44) E. H. Kroeker und S. M. McElvain, J. Am. Chem. Soc. **56**, 1171 (1934).
- 45) C. J. Eby und C. R. Hauser, J. Am. Chem. Soc. **79**, 723 (1957).
- 46) N. Goasdoue und M. Gaudemar, J. Organomet. Chem. **71**, 325 (1974).
- 47) R. H. Wiley und H. Adkins, J. Am. Chem. Soc. **60**, 918 (1938).
- 48) G. A. Reynolds, W. J. Humphlett, F. W. Swamer und C. R. Hauser, J. Org. Chem. **16**, 165 (1951).
- 49) J. Cantacuzène, M. Atlani und J. Anibié, Tetrahedron Lett. **1968**, 2335.
- 50) Ausführliche Diskussion siehe Ref. 2).
- 51) J. M. Stewart, P. A. Machin, C. S. Dickinson, H. L. Ammon, H. Heck und H. Flack, The X-Ray system version of 1976. Tech. Rep. TR-446. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland 1976.
- 52) P. Main, L. Lessinger, M. M. Woolfson, G. Germain und J.-P. Declercq, MULTAN 77, a system of computer programmes for the automatic solution of crystal structures from X-ray diffraction data, Univ. of York, York 1977.
- 53) E. Le Goff, J. Org. Chem. **29**, 2048 (1964).

[141/81]