

Kleine Ringe, 42¹⁾

Versuche zur Darstellung von Oxirenen über photochemische Cycloreversionen

Günther Maier*^a, Tugmaç Sayraç^b und Hans Peter Reisenauer^a

Institut für Organische Chemie der Universität Gießen^a,
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen, und

Middle East Technical University^b,
Ankara, Türkei

Eingegangen am 2. November 1981

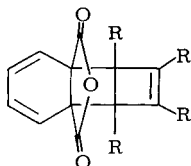
Photochemisch induzierte Cycloreversionen, die sich bei der Matrixisolation von Cyclobutadienen bestens bewährt haben, lassen sich nicht auf eine analoge Erzeugung und den Nachweis von Oxirenen übertragen; stattdessen werden in einigen Fällen Ketene erhalten.

Small Rings, 42¹⁾

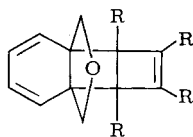
Attempts to Prepare Oxirenes via Photochemical Cycloreversions

Photochemically induced cycloreversions, which are ideally suited for the matrix isolation of cyclobutadienes, cannot be used for an analogous preparation and identification of oxirenes. In some cases ketenes are formed instead.

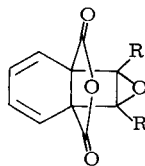
Da die Matrixphotolyse von Diazoketonen keinen Hinweis auf die Existenz von Oxirenen gibt¹⁾, haben wir versucht, einen anderen, vielleicht erfolgversprechenderen Weg zu gehen. Erfahrungen auf dem Cyclobutadien-Gebiet²⁾ lehren, daß Verbindungen vom Typ 1³⁾, 2⁴⁾, 3⁵⁾ und 4⁶⁾ ideale Vorstufen für die photochemische Erzeugung von Cyclobutadienen darstellen. Es liegt daher nahe, dieses Konzept auf die Verbindungen 5, 6, 7 und 8 zu übertragen, in der Hoffnung, auf diese Weise eventuell zum unsubstituierten und zweifach methylierten Oxiren zu kommen.



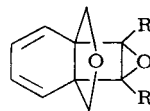
1: R = H
2: R = CH₃



3: R = H
4: R = CH₃



5: R = H
6: R = CH₃

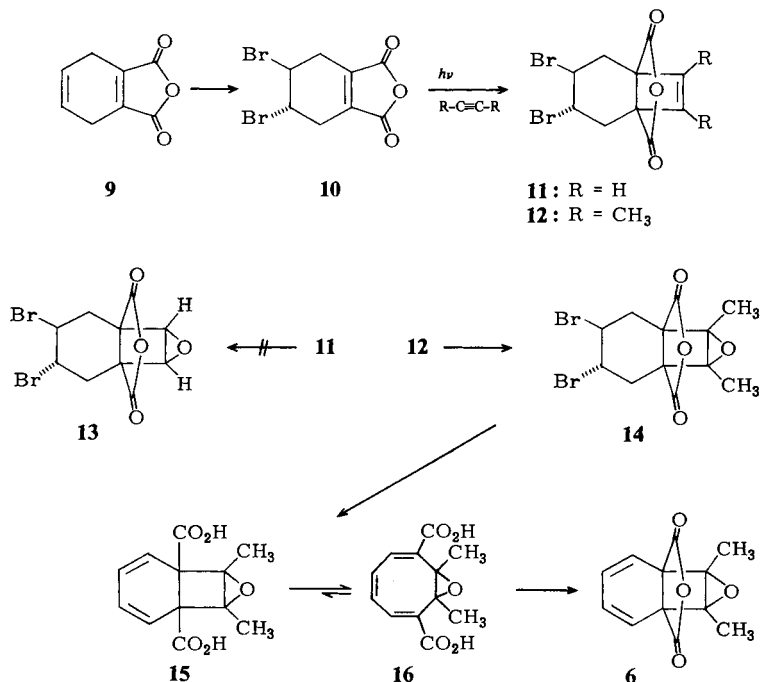


7: R = H
8: R = CH₃

A. Darstellung der Oxiren-Vorstufen

Die Synthese dieser potentiellen Oxirenvorstufen geht aus von 3,6-Dihydrophthal-säureanhydrid (9)⁷⁾. Dessen Bromierung führt zum *trans*-konfigurierten Addukt 10⁸⁾.

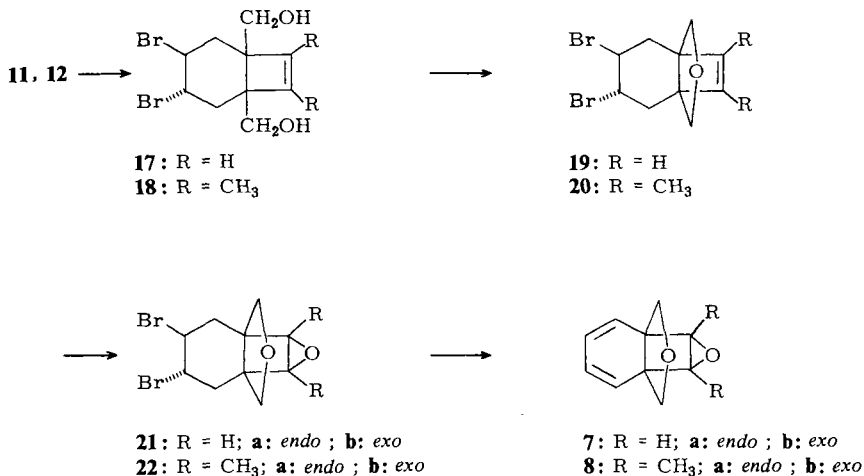
Der nächste Schritt besteht in der Photoaddition von Acetylen zu **11** oder von 2-Butin zu **12**⁹⁾. Beide Addukte sind so in guter Ausbeute zugänglich.



Der Plan war, **11** zunächst in **13** umzuwandeln und anschließend durch doppelte HBr-Eliminierung das Zielmolekül **5** zu erhalten. Es hat sich aber gezeigt, daß die Doppelbindung in **11** gegenüber Persäuren inert ist. Vermutlich ist sie infolge einer homo-konjugativen Wechselwirkung mit der Anhydridbrücke¹⁰⁾ zu elektronenarm. Dieser Mangel läßt sich durch Substitution mit Methylgruppen beheben. Umsetzung von Addukt **12** mit *m*-Chlorperbenzoesäure liefert glatt Epoxid **14**. Es wird nur ein Stereoisomeres isoliert. Die zweifache HBr-Abspaltung gelingt mit 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]-undec-7-en (DBU). Dabei wird gleichzeitig der Anhydridring geöffnet, man erhält nicht das Bicyclooctadien-Derivat **15**, sondern direkt das Valenzisomere **16**. Anhydridisierung mit Acetanhydrid führt zur gewünschten Oxirenvorstufe **6**, wobei wiederum nur ein einziges Konfigurationsisomeres vorliegt (es ist unklar, ob der Epoxidring die *endo*- oder *exo*-Position am Bicyclooctadien-Ringgerüst einnimmt).

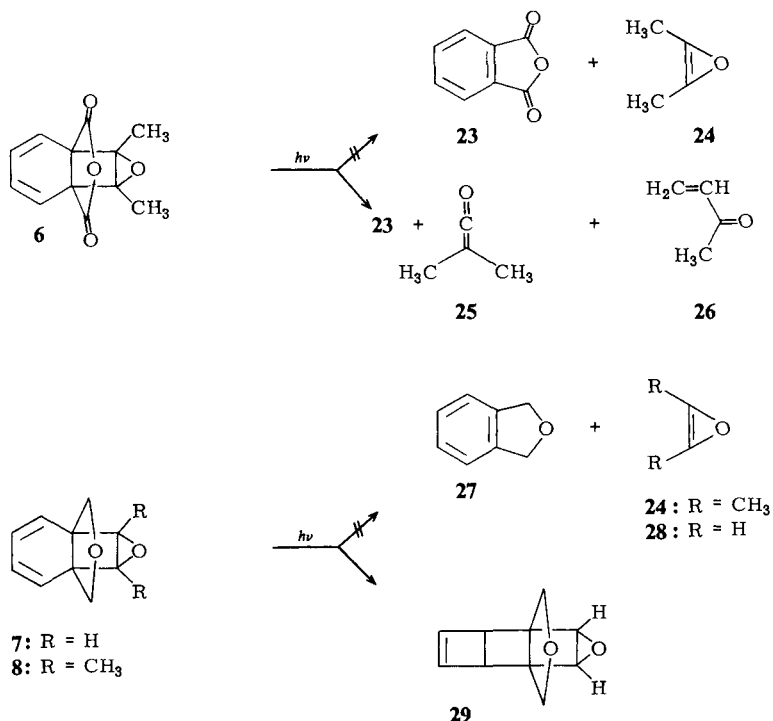
Ausgangssubstanzen für die cyclischen Ether **7** und **8** sind wiederum die Photoaddukte **11** und **12**. Reduktion mit Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAL) gibt die Diole **17** und **18**, die sich durch Kochen in Benzol in Gegenwart von *p*-Toluolsulfonsäure zu den Ethern **19** und **20** dehydratisieren lassen. Im Gegensatz zu **11** läßt sich **19** ohne Schwierigkeiten epoxidieren, da nunmehr der deaktivierende Anhydridring durch eine Etherbrücke ersetzt ist. Umsetzung von **19** mit *m*-Chlorperbenzoesäure liefert ein Gemisch des *endo*-Isomeren **21a** (farblose Kristalle vom Schmp. 131 °C) und des entsprechenden *exo*-konfigurierten Produkts **21b** (farbloses Öl). Die stereochemische Zuord-

nung ist nicht absolut sicher, sie beruht auf dem Vergleich der NMR-Spektren von **21a** und **21b** mit denen von **22a** bzw. **22b** (siehe unten). Behandlung der Dibromepoxide **21** mit DBU liefert die Oxirenvorstufen **7**, wobei aus kristallinem Edukt **21a** Produkt **7a** als farbloses Öl, aus flüssigem **21b** kristallines **7b** (Schmp. 98 °C) entsteht. Die Konfigurationszuordnung ergibt sich wiederum aus dem NMR-Vergleich mit den dimethylierten Derivaten **8a** und **8b** und dem Ergebnis der HBr-Abspaltung im Falle der getrennt eingesetzten Isomeren **21a** oder **21b**. Auf analoge Weise gelingt es, den Ether **20** mit *m*-Chlorperbenzoesäure in ein Gemisch **22a/22b** umzuwandeln. Das *endo/exo*-Verhältnis beträgt etwa 5:1. Beide Isomeren haben den gleichen Schmelzpunkt (112–114 °C). Die Zuordnung zur *endo*- bzw. *exo*-Reihe beruht auf der Beobachtung, daß in dem einen Isomeren die beiden Methylgruppen getrennt, im anderen als ein einziges Signal im NMR-Spektrum erscheinen. Letzteres ist am ehesten im *endo*-Isomeren anzunehmen, in welchem die beiden Methylgruppen „gleicher“ (d.h. weniger beeinflusst durch die Bromatome) sind. HBr-Eliminierung mit DBU zeitigt ein Gemisch **8a/8b**, wobei auch hier das *exo*-Isomere **8b** kristallin (Schmp. 73–75 °C), die *endo*-konfigurierte Form **8a** nur als Öl anfällt.



B. Belichtung der Oxiren-Vorstufen

Die erwartete Spaltung in Phthalsäureanhydrid (**23**) und Dimethyloxiren (**24**) tritt bei der Bestrahlung von Anhydrid **6** nicht ein. Es ist kein Charge-transfer-Komplex zwischen diesen beiden Komponenten im UV-Spektrum zu registrieren⁶. Im IR-Spektrum ist nach dreistündiger Belichtung mit 300-nm-Licht in einer Argon-Matrix zwar kein Ausgangsprodukt mehr zu erkennen. Auch lassen sich die Banden von Phthalsäureanhydrid registrieren. Die Restbanden decken sich aber mit denen, die man bei der Belichtung von Diazobutanon (s. voranstehende Mitteilung¹) beobachtet. In anderen Worten: die neben **23** auftretenden Bruchstücke sind Dimethylketen (**25**) und Methylvinylketen (**26**).



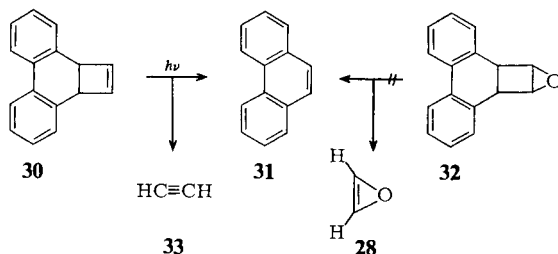
Ähnlich negativ verläuft die Photospaltung der Oxirenvorstufen **7a** und **7b**. Bei Belichtung von **7a** mit einer Quecksilber-Niederdrucklampe in Argon bei 10 K verschwinden die Banden des Startmoleküls relativ rasch. Es lassen sich aber weder Phthalan noch Keten oder Oxiren (**28**) erkennen. Die Veränderung der Spektren bekundet, daß gar keine Fragmentierung, sondern ein Ringschluß zu photostabilen Isomeren vom Typ **29** (der Cyclobuten-Ring kann *syn*- oder *anti*-ständig zu der Etherbrücke angeordnet sein) erfolgt. Auch die *exo*-konfigurierte Verbindung **7b** liefert unter analogen Bedingungen kein Phthalan. Bei Bestrahlung mit 290-nm-Licht tritt langsam eine Ketenbande auf. Weitere Photoanregung mit dem Licht einer Niederdrucklampe führt zu einer unspezifischen Zersetzung des Moleküls.

Angesichts dieser Ergebnisse ist es nicht verwunderlich, daß auch die Dimethyloxiren-Vorstufe **8** nicht die gewünschte Photospaltung eingeht. Mit Licht der Wellenlänge 290 nm wird anstatt Phthalan (**27**) und Dimethyloxiren (**24**) ein Keton gebildet. Vermutlich geht der epoxidierte Vierring eine Umlagerung zu einem Acetylcyclopropan-System ein. Belichtung mit 254-nm-Licht bringt keine besseren Resultate.

C. Sonstige Cycloreversionen

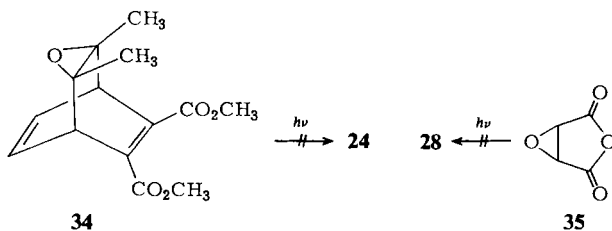
Epoxid **32** sollte ein geeignetes Photoedukt für die Darstellung von Oxiren (**28**) sein. Während Kohlenwasserstoff **30**¹¹⁾, wie von der Belichtung in organischer Matrix her bekannt¹²⁾, bei langwelliger Bestrahlung in Argon bei 10 K in Phenanthren (**31**) und

Acetylen (**33**) gespalten wird, verhält sich **32** bei Photoanregung unter den gleichen Bedingungen völlig anders.



Obwohl auch diese Substanz photolabil ist, findet man überhaupt kein Phenanthren (**31**). Im IR-Spektrum taucht eine Ketenbande auf. Vermutlich geht **32** keine Spaltung, sondern eine Umlagerung zu (9,10-Dihydro-9-phenanthryl)keten ein.

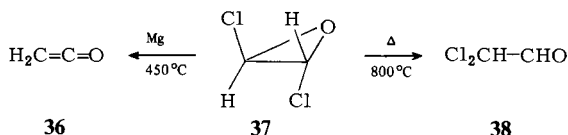
Auch das Addukt **34** von Acetylendicarbonsäureester an 2,7-Dimethyloxepin¹³) eignet sich nicht als Oxirenquelle. Anstatt zu spalten, unterliegt **34** bei Belichtung mit einer Quecksilber-Niederdrucklampe in Argon bei 10 K einer [2 + 2]Cycloaddition.



Ähnlich enttäuschend verhält sich Anhydrid **35**¹⁴), welches in Analogie zur Erzeugung von Cyclobutadien aus Cyclobutendicarbonsäureanhydrid¹⁵) bei Matrixbestrahlung Oxiren (**28**) geben könnte. Es wird zwar CO und CO₂ gebildet, daneben ist aber nur Formylketen festzustellen, das (siehe Lit.¹) bei längerer Bestrahlung seinerseits in Keten und Kohlenmonoxid zerfällt.

Am Rande sei vermerkt: Thermische Induktion der Cycloreversion bringt auch keine besseren Ergebnisse¹⁶). Während Anhydrid **2** schon bei gelindem Erwärmen in Phthalsäureanhydrid und Tetramethylcyclobutadien spaltet⁹), ist der analoge Dimethyloxiren-Vorläufer **6** thermisch äußerst stabil. Selbst Blitzpyrolyse von **6** bei 600 °C zeigt noch keine Bildung von Phthalsäureanhydrid (**23**) an.

Thermolytische Chlor-Eliminierung aus *trans*-2,3-Dichloroxiran (**37**)¹⁷) gibt wenigstens identifizierbare Produkte. Blitzthermolyse in einem Argonstrom bei 800 °C und sofortiges Abschrecken der Produkte auf ein 10 K kaltes Fenster liefert laut IR-Spektrum Dichloracetaldehyd (**38**). Der Reaktionsverlauf entspricht dem in Benzonitril bei 100 °C¹⁷). Füllt man das Pyrolyserohr mit Magnesiumspänen, so läßt sich die Umwandlungstemperatur auf 450 °C senken, und auf dem Kühlfinger schlägt sich Keten (**36**) nieder. Ob auf dem Wege **37** → **36** Oxiren zwischenzeitlich auftritt, ist experimentell nicht zu entscheiden.



D. Fazit

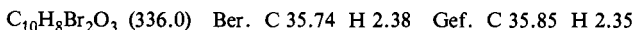
Während die photochemische Spaltung von Substanzen mit den Strukturmerkmalen der Verbindungen **1**–**4** in Cyclobutadiene und die entsprechenden aromatischen Partnermoleküle leicht gelingt, sind analoge Cycloreversionen zur Erzeugung von Oxirenen nicht geeignet. Diese Erfahrungen decken sich mit den in voranstehender Arbeit vorgestellten Ergebnissen der Matrixbestrahlung von Diazoketonen. Oxirene scheinen nicht stabil genug zu sein, um direkt nachgewiesen werden zu können.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *NATO* (Grant No 1526) gefördert. T. S. dankt dem *Institut für Organische Chemie* für die freundliche Aufnahme während seines Gastaufenthaltes in Gießen.

Experimenteller Teil

3,6-Dihydrophthalsäureanhydrid (9): Die in der Literatur⁷⁾ angegebene Vorschrift wurde wie folgt modifiziert: In einem 500-ml-Autoklaven wurde eine gut gerührte Suspension von 50.0 g (0.44 mol) Acetylendicarbonsäure mit 200 ml kondensiertem Butadien in 140 ml Dioxan 12 h auf 90 °C erhitzt. Abdestillieren des Lösungsmittels und Umkristallisieren des öligen Rückstandes aus Essigester gab 50.5 g (77%) farblose Kristalle von **9**.

trans-3,4-Dibrombicyclo[4.2.0]oct-7-en-1,6-dicarbon säureanhydrid (11): Als Belichtungsgefäß diente eine mit Gas-Ein- und -Auslaß ausgestattete Tauchmantelapparatur, deren Tauchfingermittels des Kühlmittelkreislaufs eines Kryomaten (Lauda K 120W) gekühlt wurde. Die Temperaturkontrolle erfolgte durch einen Platin-Thermofühler, der über ein selbst gebautes Steuergerät, das gleichzeitig als Schutzschalter (Abschalten der Lampe bei Überschreiten der vorgegebenen zulässigen Höchsttemperatur) benutzt wurde, die Kühlleistung regelte. Durch die aus 15.5 g (50 mmol) Dibromid **10**⁸⁾ und 7.5 g Benzophenon in 1000 ml Aceton bereitete Suspension wurde 1 h Argon geleitet, um allen in der Apparatur befindlichen Sauerstoff zu verdrängen. Anschließend sättigte man die Suspension durch Einleiten von Acetylen bei 0 °C und belichtete (Hanovia-Lampe, 450 W, Duranfilter) 20 h unter Beibehaltung eines ständigen schwachen Acetylenstromes. Dabei entstand eine blaßgelbe klare Lösung. Das überschüssige Acetylen wurde mit Argon vertrieben, das Lösungsmittel abdestilliert, der halbkristalline Rückstand in wenig Ether aufgenommen, die Lösung 12 h in einen Tiefkühlschrank gestellt, der ausgefallene Niederschlag abfiltriert und mit wenig kaltem Ether gewaschen. Die so erhaltenen 12.5 g (77%) Anhydrid **11** waren NMR-spektroskopisch rein. Durch Sublimation (10⁻² Torr, 120 °C) ließ sich der Schmelzpunkt von 156 auf 158 °C steigern. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.55 (s, 2H), 4.67 (m, 2H), 3.50–2.60 (m, 4H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 170.65, 170.30, 143.17, 141.62, 51.27, 49.73, 48.46, 45.07, 31.06, 30.10. – IR (KBr): 1780, 1850 cm⁻¹.



*trans-3,4-Dibrom-7,8-dimethylbicyclo[4.2.0]oct-7-en-1,6-dicarbon säureanhydrid (12)*⁹⁾. Man belichtete (Hanovia-Lampe, 450 W, Duranfilter) eine Suspension von 20.0 g (0.064 mol) **10** in ei-

ner Lösung von 108.0 g (2.0 mol) 2-Butin in 900 ml Aceton 24 h bei 20°C. Die hellgelbe klare Lösung wurde eingedampft und der ölige Rückstand aus Essigester umkristallisiert. 21.0 g (89%) farblose Kristalle, Schmp. 176°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.65 (m, 2H), 2.90 (m, 4H), 1.77 (s, 6H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 171.02 (2C), 143.84, 141.51, 50.16, 49.00, 48.51, 45.27, 29.14, 28.53, 10.78, 9.58. – IR (KBr): 1785, 1845 cm⁻¹.

C₁₂H₁₂Br₂O₃ (364.1) Ber. C 39.59 H 3.32 Gef. C 39.69 H 3.28

Versuche zur Darstellung von trans-3,4-Dibrom-7,8-epoxybicyclo[4.2.0]octan-1,6-dicarbon-säureanhydrid (13): 1.34 g (4.00 mmol) **11** wurden mit 2.00 g (8.00 mmol) *m*-Chlorperbenzoesäure (70proz.) 12 h in 40 ml Benzol unter Rückfluß gekocht. Aufarbeitung lieferte nur Ausgangsprodukt **11**. Dasselbe war der Fall, wenn man **11** in Chlorbenzol bei 130°C oder in Dichlorbenzol bei 150°C umsetzte. Epoxidierung mit Trifluorperessigsäure führte ebenfalls nicht zum Ziel.

trans-3,4-Dibrom-7,8-epoxy-7,8-dimethylbicyclo[4.2.0]octan-1,6-dicarbon-säureanhydrid (14): 3.64 g (10 mmol) **12** wurden mit 7.20 g 70proz. *m*-Chlorperbenzoesäure (300 mmol) in 160 ml Benzol 12 h unter Rückfluß gekocht. Nach Filtrieren von der beim Abkühlen ausgefallenen *m*-Chlorbenzoesäure, Waschen der Benzolphase mit 2 × 50 ml 0.5 N NaOH und Wasser, Trocknen, Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus Methanol verblieben 3.32 g (87%) Epoxid **14** als farblose Nadeln vom Schmp. 178°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.65 (m, 2H), 2.95 (m, 4H), 1.70 (s, 3H), 1.64 (s, 3H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 170.87, 170.59, 70.44, 69.46, 49.51, 48.78, 46.32, 45.39, 27.56, 27.03, 9.70, 9.45. – IR (KBr): 1785, 1845 cm⁻¹.

C₁₂H₁₂Br₂O₄ (380.1) Ber. C 37.89 H 3.16 Gef. C 38.00 H 3.15

2,3-Epoxy-2,3-dimethyl-1(8),4,6-cyclooctatrien-1,4-dicarbon-säure (16): Man tropfte während 2 h eine Lösung von 2.70 g (17.7 mmol) 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) in 30 ml Ether zu einer Lösung von 1.64 g (4.3 mmol) **14** in 140 ml Ether, rührte noch 15 h, goß auf 200 ml Eiswasser, säuerte mit 2 N HCl vorsichtig an, trennte die Etherphase ab, schüttelte die wäßrige Schicht noch 6mal mit Ether aus, vereinigte die etherischen Auszüge, trocknete und zog das Lösungsmittel ab. Es blieben 950 mg (92%) blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 255–260°C zurück, die ohne weitere Reinigung zur Darstellung von Anhydrid **6** verwendet wurden.

7,8-Epoxy-7,8-dimethylbicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien-1,6-dicarbon-säureanhydrid (6): 236 mg (1.00 mmol) **16** wurden in 15 ml Acetanhydrid 2 h bei 70°C gerührt, anschließend wurde das Lösungsmittel über eine 15-cm-Vigreuxkolonne im Wasserstrahlvak. abdestilliert und der ölige Rückstand aus Petrolether bei –70°C umkristallisiert. Nach Sublimation (10⁻² Torr, 50°C) verblieben 125 mg (57%) farblose Nadeln vom Schmp. 112°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.34, 5.67 (AA'BB', 4H), 1.54 (s, 6H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 169.25, 125.99, 115.59, 73.34, 54.30, 8.97. – IR (KBr): 1785, 1865 cm⁻¹.

C₁₂H₁₀O₄ (218.2) Ber. C 66.05 H 4.61 Gef. C 65.97 H 4.58

trans-3,4-Dibrombicyclo[4.2.0]oct-7-en-1,6-dimethanol (17): Zu einer Lösung von 8.50 g (25.3 mmol) **11** in 250 ml absol. Ether tropfte man unter Argon bei Raumtemp. 110 ml (130 mmol) einer Lösung von Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAL) in Toluol (20proz.). Es wurde 2 h nachgerührt, anschließend das überschüssige DIBAL unter Eiskühlung mit 160 ml 10proz. Schwefelsäure zerstört, die Etherphase abgetrennt, die wäßrige Schicht 4mal mit je 70 ml Ether ausgeschüttelt und nach Trocknen mit Natriumsulfat das Lösungsmittel abgezogen. Ausb. 8.00 g (97%) farblose Kristalle vom Schmp. 133°C (aus Ether). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.40 (AB, *J* = 3 Hz, 1H), 6.00 (AB, *J* = 3 Hz, 1H), 4.70 (m, 2H), 4.09–3.40 (m, 4H), 3.50 (s, 2H), 3.40–2.05 (m, 4H). – ¹³C-NMR (CD₂Cl₂): δ = 142.65, 138.45, 66.46, 65.42, 55.85, 54.78, 53.68, 52.61, 40.83, 39.86. – IR (KBr): 3300 cm⁻¹ (OH).

C₁₀H₁₄Br₂O₂ (326.0) Ber. C 36.81 H 4.29 Gef. C 37.03 H 4.31

trans-3,4-Dibrom-8-oxatricyclo[4.3.2.0^{1,6}]undec-10-en (19): 1.63 g (5.50 mmol) **17** wurden mit 300 mg *p*-Toluolsulfonsäure 12 h in 100 ml Benzol unter Rückfluß gekocht. Das Lösungsmittel wurde abgezogen und der hellbraune Rückstand chromatographiert [SiO₂, Petrolether/Ether (2:1)]. Ausb. 1.06 g (69%), Schmp. 53 °C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.22 (AB, *J* = 3 Hz, 1H), 6.07 (AB, *J* = 3 Hz, 1H), 4.69 (m, 2H), 4.04–2.00 (m, 8H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 140.53, 139.31, 73.49, 72.66, 53.15, 51.83, 51.06, 50.20, 35.02, 34.16.

C₁₀H₁₂Br₂O (308.0) Ber. C 38.99 H 3.92 Gef. C 38.96 H 3.88

trans-3,4-Dibrom-10,11-epoxy-8-oxatricyclo[4.3.2.0^{1,6}]undecan (21): 2.60 g (8.40 mmol) **19** wurden 12 h bei 80 °C mit 5.00 g (19.3 mmol) 85proz. *m*-Chlorperbenzoesäure in 100 ml Benzol umgesetzt. Die Aufarbeitung erfolgte wie oben bei **14** beschrieben. Das Produkt, 2.30 g (93%), erwies sich als ein Gemisch der *endo,exo*-Isomeren **21a** und **21b** im Verhältnis 3.2:1 (nach NMR-Spektrum). Zur Trennung kristallisierte man aus wenig Ether um. Dabei fielen 1.40 g *endo*-Isomeres **21a** in Form farbloser Kristalle vom Schmp. 131 °C an. Chromatographie der Mutterlauge [SiO₂, Ether/Petrolether (2:1)] lieferte weitere 250 mg *endo*- und zudem 500 mg *exo*-Isomeres **21b**. Letzteres war ein farbloses Öl und nicht zur Kristallisation zu bringen.

21a: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.87–3.50 (m, 8H), 3.24–1.80 (m, 4H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 75.71, 73.24, 56.01, 54.93, 54.74, 53.71, 53.70, 51.39, 38.28, 36.39.

C₁₀H₁₂Br₂O₂ (324.0) Ber. C 37.07 H 3.73 Gef. C 37.13 H 3.67

21b: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.77–4.50 (m, 2H), 4.23–3.33 (m, 6H), 3.03–2.16 (m, 4H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 74.19, 73.07, 55.21, 54.50, 51.79, 51.30, 49.69, 49.60, 34.98, 33.15.

10,11-Epoxy-8-oxatricyclo[4.3.2.0^{1,6}]undeca-2,4-dien (7): Man tropfte eine Lösung von 7.50 g DBU (50.0 mmol) in 70 ml Ether zu 2.07 g (6.4 mmol) Isomerengemisch **21a/21b** (in Kontrollversuchen wurden auch die getrennten Isomeren analog behandelt) in 100 ml Ether, kochte 5 d (Argon als Schutzgas) unter Rückfluß, goß auf 70 ml Wasser, trennte die Phasen, etherte die wäßrige Phase dreimal aus und zog das Lösungsmittel nach Trocknen über Natriumsulfat ab. Man erhielt 895 mg (86%) eines Gemisches **7a/7b**, welches chromatographisch [SiO₂, Ether/Petrolether (1:2)] getrennt werden konnte. Man eluierte zunächst 140 mg **7b**, farblose Kristalle vom Schmp. 98 °C (nach Sublimation bei 11 Torr/70 °C), dann 60 mg einer Mischfraktion und schließlich 54 mg **7a** als farbloses Öl.

7a: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.07–5.52 (AA'BB', 4H), 4.32 (AB, *J* = 9 Hz, 2H), 3.87 (s, 2H), 3.44 (AB, *J* = 9 Hz, 2H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 125.12, 122.65, 73.97, 61.28, 54.98.

7b: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.17–5.49 (AA'BB', 4H), 4.10 (AB, *J* = 9 Hz, 2H), 3.77 (s, 2H), 3.49 (AB, *J* = 9 Hz, 2H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 123.29, 122.37, 73.31, 55.14, 54.59. – UV (Cyclohexan): λ_{max} (ε) = 266 nm (2930).

C₁₀H₁₀O₂ (162.2) Ber. C 74.05 H 6.21 Gef. C 73.87 H 6.19

trans-3,4-Dibrom-7,8-dimethylbicyclo[4.2.0]oct-7-en-1,6-dimethanol (18): Zu 8.50 g (23.2 mmol) **12** in 200 ml absol. Ether tropfte man unter Argon 100 ml einer 20proz. Lösung von DIBAL in Toluol (118 mmol), kochte 4 h unter Rückfluß und rührte 12 h bei Raumtemp. nach. Dann wurde wie bei der Darstellung von **17** aufgearbeitet. Ausb. 8.00 g (97%), farblose Kristalle, Schmp. 109 °C (aus Ether/Petrolether). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.66–4.40 (m, 2H), 3.95 (s, 2H), 3.83–3.50 (m, 4H), 3.50–2.00 (m, 4H), 1.66 (q, *J* = 1 Hz, 3H), 1.52 (q, *J* = 1 Hz, 3H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 141.46, 138.40, 65.76, 64.92, 55.11, 54.93, 54.16, 50.57, 38.57, 37.47, 10.06, 9.56. – IR (KBr): 3290 cm⁻¹ (OH).

C₁₂H₁₈Br₂O₂ (354.1) Ber. C 40.70 H 5.12 Gef. C 40.71 H 4.98

trans-3,4-Dibrom-10,11-dimethyl-8-oxatricyclo[4.3.2.0^{1,6}]undec-10-en (20): 4.00 g (11.3 mmol) **18** gaben nach der für **19** angegebenen Vorschrift 3.69 g (98%) Ether **20** als farbloses Öl. Chroma-

tographie (SiO₂, Petrolether/Ether = 4:1) lieferte 2.50 g (66%) farblose Kristalle vom Schmp. 59–60°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.54 (m, 2H), 3.75 (AB, J = 9 Hz, 2H), 3.17 (AB, J = 9 Hz, 1H), 3.02 (AB, J = 9 Hz, 1H), 2.92–1.83 (m, 4H), 1.57 (br. s, 6H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 138.93, 138.48, 71.82, 40.65, 51.91, 51.72, 51.23, 50.48, 32.95, 32.81, 9.18, 9.07.

C₁₂H₁₆Br₂O (336.1) Ber. C 48.88 H 4.79 Gef. C 48.71 H 4.56

trans-3,4-Dibrom-10,11-epoxy-10,11-dimethyl-8-oxatricyclo[4.3.2.0^{1,6}]jundecan (**22**): Zu 4.03 g (12.0 mmol) **20** in 60 ml Dichlormethan gab man unter Eiskühlung 3.54 g (14.0 mmol) *m*-Chlorperbenzoesäure (85proz.) in 100 ml Dichlormethan und rührte 1 h bei Raumtemp. Dann wurde wie bei der Darstellung von **21** verfahren. Es verblieb ein farbloses Öl, welches beim Digerieren mit Ether 1.23 g (30%) farblose Kristalle vom Schmp. 112–114°C gab, die nach den spektroskopischen Daten das *endo*-konfigurierte Epoxid **22a** darstellten. Die Mutterlauge wurde eingedampft und der Rückstand (2.60 g) chromatographiert [SiO₂, Petrolether/Ether (2:1)]. Man eluierte 277 mg (7%) farblose Kristalle des *exo*-Epoxids **22b**, die ebenfalls bei 112–114°C schmolzen.

22a: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.70–4.22 (m, 2H), 4.05 (AB, J = 9 Hz, 1H), 4.03 (AB, J = 9 Hz, 1H), 3.38 (AB, J = 9 Hz, 1H), 3.34 (AB, J = 9 Hz, 1H), 2.96–1.63 (m, 4H), 1.35 (s, 6H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 75.83, 72.80, 67.43, 66.41, 56.01, 55.76, 54.87, 52.72, 37.67, 35.79, 8.06, 7.91.

C₁₂H₁₆Br₂O₂ (352.1) Ber. C 40.94 H 4.58 a: Gef. C 41.27 H 4.50

b: Gef. C 41.09 H 4.50

22b: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.63–4.37 (m, 2H), 4.06–3.34 (m, 4H), 2.86–2.23 (m, 4H), 1.45 (s, 3H), 1.39 (s, 3H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 73.42, 71.90, 67.19, 66.56, 54.54, 52.74, 50.52 (2C–Br), 34.49, 32.60, 10.18, 9.89.

10,11-Epoxy-10,11-dimethyl-8-oxatricyclo[4.3.2.0^{1,6}]jundeca-2,4-dien (**8**): Wie bei der nicht methylierten Verbindung **7** beschrieben, wurden 2.00 g (5.68 mmol) *endo/exo*-Gemisch **22a/22b** (zur Kontrolle wurden auch die getrennten Dibromide eingesetzt) mit 8.63 g (56.8 mmol) DBU umgesetzt. Bei der Zugabe von Petrolether zu dem öligen Rohprodukt fielen 1.20 g nicht umgesetzte Ausgangssubstanz aus. Das Filtrat wurde eingedampft und der Rückstand chromatographiert [SiO₂, Petrolether/Ether (2:1)]. Man eluierte zuerst 100 mg (10%) *exo*-Isomeres **8b** vom Schmp. 73–75°C, die nachfolgenden Fraktionen enthielten immer Gemische **8a/8b**, aus denen sich das *endo*-Isomere **8a** nicht rein abtrennen ließ. Seine NMR-Daten ließen sich jedoch durch Subtraktion des Spektrums von **8b** von dem des Gemischs ermitteln.

8a: ¹H-NMR (CDCl₂): δ = 6.03–5.48 (AA'BB', 4H), 4.25 (AB, J = 9 Hz, 2H), 3.36 (AB, J = 9 Hz, 2H), 1.42 (s, 6H).

8b: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.12–5.43 (AA'BB', 4H), 4.10 (AB, J = 9 Hz, 2H), 3.43 (AB, J = 9 Hz, 2H), 1.33 (s, 6H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 123.04, 122.70, 72.82, 68.60, 56.08, 9.59. – UV (Cyclohexan): λ_{max} (δ) = 265 nm (3020).

C₁₂H₁₄O₂ (190.2) Ber. C 75.76 H 7.41 Gef. C 75.48 H 7.37

8b,10a-Dihydrocyclobuta[1]phenanthren (**30**): Die Photoaddition von Maleinsäureanhydrid an Phenanthren¹⁸) und die anschließende oxidative Decarboxylierung¹¹⁾ wurden wie folgt modifiziert: Man belichtete (Hanovia-Lampe, 450 W, Solidex) eine Lösung von 17.8 g (0.10 mol) Phenanthren und 9.8 g (0.10 mol) Maleinsäureanhydrid in Gegenwart von 3.0 g Benzophenon in 500 ml Ether bei Raumtemp. Das schwerlösliche Photoaddukt wurde von Zeit zu Zeit abfiltriert. Nach insgesamt 20 h Bestrahlung betrug die Ausbeute an 8b,9,10,10a-Tetrahydrocyclobuta[1]phenanthren-9,10-dicarbonensäureanhydrid 15.9 g (57%), Schmp. 219°C (aus Essigsäure-ethylester oder Aceton; Lit.¹⁸) 222°C). – 1.00 g dieses Addukts wurde in 100 ml 90proz. Pyridin gelöst und nach Zugabe von 1.25 ml Triethylamin unter ständigem Rühren bei 0°C (120 V, 0.4 A) elek-

trolisiert¹⁹). Die CO₂-Entwicklung setzte sofort ein, und die Lösung begann sich schwarzbraun zu färben. Nach etwa 5 h floß praktisch kein Strom mehr. Die Lösung wurde auf Eis gegossen. Nach Ausschütteln mit Ether, Aufarbeitung wie üblich und Chromatographie [SiO₂; Petroether/Ether (3:1)] isolierte man 250 mg (34%) **30**. Farblose Kristalle, Schmp. 171 °C (Lit.¹¹) 171 – 172 °C).

9,10-Epoxy-8b,9,10,10a-tetrahydrocyclobuta[1]phenanthren (**32**): 150 mg (0.74 mmol) **30** wurden 15 h bei 50 °C mit 400 mg (1.5 mmol) *m*-Chlorperbenzoesäure (85proz.) in 20 ml Benzol oxidiert. Aufarbeitung wie bei **14** gab 47 mg (29%) **32**. Farblose Nadeln (aus Aceton), Schmp. 188 °C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.04 – 7.13 (m, 8H), 3.91 (s, 2H), 3.63 (s, 2H). – UV (Cyclohexan): λ_{max} (ε) = 216 (42500), 229 (15850), 239 (9860), 276 (16050), 307 (4050).

C₁₆H₁₂O (220.3) Ber. C 87.27 H 5.45 Gef. C 87.11 H 5.41

Tabelle: Bestrahlungen in Edelgas-Matrizes (Geräte s. Lit.¹⁾)

Zeit [h]	Lampe, Filter, Wellenlänge [nm]	Charakteristische IR-Banden ^{a)} [cm ⁻¹]	Verbindung	Bemerkungen
<i>Belichtung von Anhydrid 6</i>				
Aufdampfbedingungen: ca. 40 °C, 4 h				
0	–	1884 (s), 1851 (s), 1798 (st), 1790 (st), 1222 (m), 935 (sst), 694 (m)	6	Argon, 10 K
3	HBO 200, Monochromator, 300 nm	1860 (s), 1792 (m), 1780 (st), 1239 (m), 930, 924, 917 (m), 717 (m) 2120 (s) 1710 (s), 1690 (s)	23 25 26	Vollständiger Umsatz. Aufspaltung der Banden von 23 verschieden von getrennt aufgedampftem, matrix-isoliertem Phthal säureanhydrid
<i>Belichtung der Ether 7a und 7b</i>				
Aufdampfbedingungen: 10 °C, 2 h				
0	–	1062 (st), 915 (m), 911 (m), 848 (m), 838 (m), 705 (sst)	7b	Argon, 10 K
35	HBO 200, Monochromator, 290 nm	Zusätzlich zu 7b noch 2135 cm ⁻¹ (s)		Geringer Umsatz
10	Hg-Niederdrucklampe, 254 nm	2135 cm ⁻¹ (m), 1740 – 1730 (s)		70% Umsatz
0	–	1090 (m), 1046 (m), 929 (m), 723 (sst)	7a	Argon, 10 K
13	Hg-Niederdrucklampe, 254 nm	1019 (st), 718 (st), 682 (m)	29	Weitgehender Umsatz
<i>Belichtung von Ether 8b</i>				
Aufdampfbedingungen: 10 °C, 2 h				
0	–	1200 (m), 915 (st), 870 (m), 712 (sst), 687 (st), 541 (m)	8b	Argon, 10 K
14	HBO 200, Monochromator, 290 nm	1720 (s), 1355 (s)	Keton	40% Umsatz
0.25	Hg-Niederdrucklampe, 254 nm	1720 (m), 1355 (m), 2120 (s)	Keton	90% Umsatz

Tabelle (Fortsetzung)

Zeit [h]	Lampe, Filter, Wellenlänge [nm]	Charakteristische IR-Banden ^{a)} [cm ⁻¹]	Verbindung	Bemerkungen
<i>Belichtung der Dihydrophenanthren-Derivate 30 und 32</i>				
Aufdampfbedingungen: ca. 90 °C, 1.5 h				
0	–	807 (s), 767 (s), 738 (sst)	30	Argon, 10 K
150	HBO 200, WG 295, Corning 7-45, 290–420 nm	1503 (s), 1458 (s), 732 (st)	31	75% Umsatz
		3270 (s)	33	
0	–	830 (m), 751 (sst), 728 (m)	32	Argon, 10 K
50	Hg-Hochdrucklampe, WG 295, Corning 7-45, 290–420 nm	2120 (st)	(9,10-Dihydro-9-phenanthryl)-keten	Kein 31, fast vollständiger Umsatz
<i>Belichtung von Barrelen-Derivat 34</i>				
Aufdampfbedingungen: 40 °C, 2 h				
0	–	1725 (sst), 1644 (m), 1607 (m), 1275 (sst), 1057 (st), 872 (m), 695 (st)	34	Argon, 10 K
90	Hg-Niederdrucklampe, 254 nm	1725 (sst), 1317 (st), 1112 (st), 745 (m), 572 (s)	[2+2]-Cycloaddukt	90% Umsatz
<i>Belichtung von Epoxymaleinsäureanhydrid 35</i>				
Aufdampfbedingungen: –15 °C, 2 h				
0	–	1882 (m), 1808 (sst), 1104 (m), 1023 (st), 895 (st), 844 (m), 624 (m)	35	Argon, 10 K
2.3	HBO 200, Monochromator, 240 nm	2340 (m), 660 (s), 2161 (s), 2140 (s), 2141 (st), 1706 (m), 1681 (m), 1305 (s), 1100 (m), 552 (s), 494 (s)	CO ₂ , CO + Formylketen	40% Umsatz
20	HBO 200, Monochromator, 240 nm	3170 (s), 3067 (s), 2148, 2141 (sst), 1379 (s), 600 (s), 521 (m)	Keten + CO	Vollständiger Umsatz
<i>Kurzzeitpyrolysen: Wie in Lit.¹⁾</i>				

^{a)} sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach.

¹⁾ 41. Mittel.: G. Maier, H. P. Reisenauer und T. Sayraç, Chem. Ber. **115**, 2192 (1982), vorstehend.

²⁾ Zusammenfassungen: ^{2a)} G. Maier, Angew. Chem. **86**, 491 (1974), Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 425 (1974). – ^{2b)} Th. Bally und S. Masamune, Tetrahedron **36**, 343 (1980).

³⁾ G. Maier und H. P. Reisenauer, Tetrahedron Lett. **1976**, 3591.

⁴⁾ G. Maier, H. P. Reisenauer und H.-A. Freitag, Tetrahedron Lett. **1978**, 121.

- 5) *S. Masamune, M. Suda, H. Ona* und *L. M. Leichter*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 1268.
- 6) *G. Maier, W. Mayer, H.-A. Freitag, H. P. Reisenauer* und *R. Askani*, *Chem. Ber.* **114**, 3935 (1981).
- 7) *K. Alder* und *K. H. Backendorf*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **71**, 2199 (1938).
- 8) *W. Flaig*, *Liebigs Ann. Chem.* **568**, 1 (1950).
- 9) Dieses Addukt ist schon früher von *R. Askani* dargestellt und identifiziert worden: Dissertation, Univ. Karlsruhe 1965. – Wir danken Herrn Prof. *R. Askani* für diesen Hinweis. – Bezüglich einer verwandten Addition siehe *T. Tsuji, Z. Komiya* und *S. Nishida*, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 3583.
- 10) *T. Sayraç* und *G. Maier*, *Chem. Ber.* **113**, 2779 (1980).
- 11) *E. Vogel, W. Fraß* und *J. Wolpers*, *Angew. Chem.* **75**, 979 (1963); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2**, 625 (1963).
- 12) *M. A. Souto, J. Kolc* und *J. Michl*, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 6692 (1978).
- 13) Herrn Prof. *E. Vogel*, Köln, sind wir für die Überlassung einer Probe dieser Substanz zu Dank verpflichtet.
- 14) *S. M. Creighton* und *D. L. Mitchell*, *Can. J. Chem.* **45**, 1304 (1967). – Herrn Prof. *A. Krantz*, Stony Brook (USA), danken wir für die Zusendung eines Musters dieses Oxids.
- 15) *G. Maier, H.-G. Hartan* und *T. Sayraç*, *Angew. Chem.* **88**, 252 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 226 (1976).
- 16) Bezüglich entsprechender Untersuchungen siehe auch: ^{16a)} *H. Hart, J. Bau-Chien Jiang* und *M. Sasaoka*, *J. Org. Chem.* **42**, 3840 (1977). – ^{16b)} *E. G. Lewars* und *G. Morrison*, *Can. J. Chem.* **55**, 966, 975 (1977). – ^{16c)} *E. G. Lewars* und *A. B. Young*, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 4799.
- 17) *K. Griesbaum, R. Kibar* und *B. Pfeffer*, *Liebigs Ann. Chem.* **1975**, 214. – Herrn Prof. *K. Griesbaum*, Karlsruhe, sind wir für eine Probe von **37** zu Dank verpflichtet.
- 18) *D. Bryce-Smith* und *B. Vickery*, *Chem. Ind. (London)* **1961**, 428.
- 19) *H. H. Westberg* und *H. J. Dauben*, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 5123.

[381/81]