

Chem. Ber. 115, 2287–2308 (1982)

Die Dioxide und Trioxide des Tropilidens Synthesen – Thermolysen

Christoph Rücker^a, Gabrielle McMullen^a, Carl Krüger^b
und Horst Prinzbach^{*a}

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

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung^b,
Lembkestr. 5, D-4330 Mülheim-Ruhr 1

Eingegangen am 5. November 1981

Durch Epoxidierung von Tropiliden (**1**) mit Peressigsäure werden – über das bekannte Monoxid **2** – mit **4–6** drei der vier Diepoxide gewonnen. Deren Oxidation mit *m*-Chlorperbenzoesäure liefert mit **7** und **8** zwei der drei Tropilidentrioxide. Das auf diese Weise nicht zugängliche *cis*-Trioxid **9** wird gezielt über *anti-cis*-1,4-Bromaddition an **2** (zu **10**), *syn-cis*-Hydroxylierung (zu **11a**) und zweifache Epoxidcyclisierung hergestellt. **9** ist bis 450 °C stabil und wird zwischen 500 und 650 °C zu einem Produktgemisch thermolysiert, dessen Komponenten sicherlich nicht über eine einleitende [$\sigma_2 + \sigma_2 + \sigma_2$]-Cycloreversion entstehen. Diese eklatante Verschiedenheit gegenüber *cis*-Benzoltrioxid gilt als zusätzlicher Hinweis für den konzertierten Verlauf der Isomerisierung des letzteren. Die Röntgenstrukturanalyse von **9** sichert die spektroskopischen Strukturzuordnungen und macht im Vergleich mit einem *cis*-Aza-tris- σ -homotropiliden (**18**) den Einfluß der Dreiringelemente auf die Geometrie des Basissiebenrings deutlich.

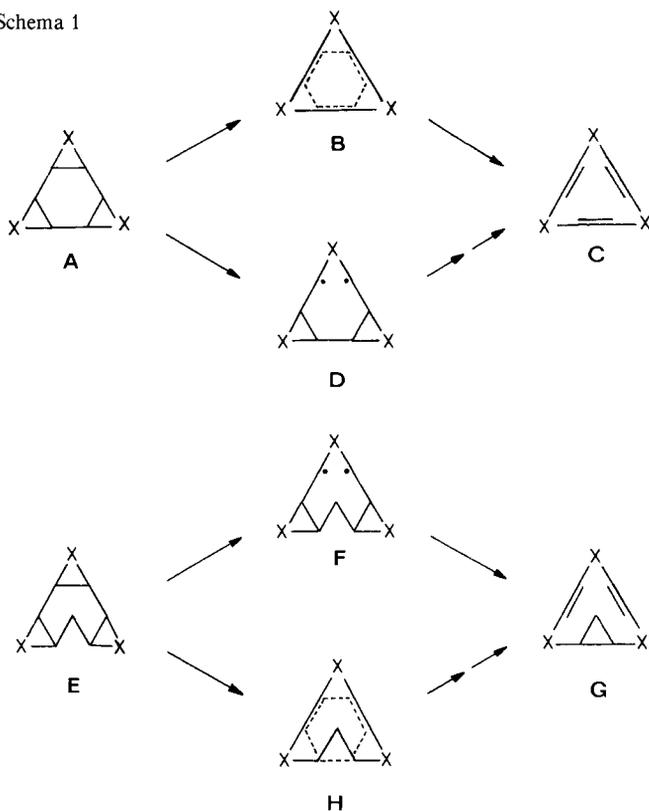
The Dioxides and Trioxides of Tropilidene Syntheses – Thermolyses

Epoxidation of tropilidene (**1**) with an excess of peracetic acid yields – via the known monoepoxide **2** – three, **4–6**, of the four diepoxides. Their oxidation with *m*-chloroperbenzoic acid leads to two of the three tropilidene trioxides (**7/8**). The missing *cis*-trioxide **9** is synthesised by *anti-cis*-1,4-addition of bromine to **2** (**10**), *syn-cis*-hydroxylation (**11a**), and twofold epoxide formation. **9** is stable up to 450 °C and is thermolysed between 500 and 650 °C to a product mixture, whose components are clearly not formed via an initial [$\sigma_2 + \sigma_2 + \sigma_2$]-cycloreversion. This difference compared with *cis*-benzene trioxide is considered to be a further indication of the concerted course of the isomerisation of the latter. An X-ray crystal structure analysis of **9** confirms the spectroscopic structural assignments and together with the analysis of a *cis*-aza-tris- σ -homotropilidene (**18**) clarifies the influence of the three-membered rings upon the geometry of the basal seven-membered rings.

Die thermischen $3\sigma \rightarrow 3\pi$ -Isomerisierungen der *cis*-[1.1.1]-Tris- σ -homobenzole **A** (X = CR₂, O, NR) (Schema 1) zu den (*Z,Z,Z*)-Cyclononatrienen **C** sind unter mechanistischen Gesichtspunkten insofern ungewöhnlich, als es sich mit großer Wahrscheinlichkeit um konzertierte Prozesse handelt, an denen drei C–C-Einfachbindungen – wenn auch spezieller Art – beteiligt sind¹⁾. Die [$\sigma_2^s + \sigma_2^s + \sigma_2^s$]-Klassifizierung – prinzipiell nicht eindeutig beweisbar – wird ge-

stützt durch eine Reihe von in der Summe überzeugenden experimentellen Fakten und durch Rechnungen²⁾. Als wichtige Argumente zugunsten eines konzertierten Reaktionsablaufs über „trishomobenzozide“ Übergangszustände **B**, und damit gegen diradikalische/dipolare Zwischenstufen wie **D**, können die Größenordnung der Aktivierungsenergien (mit der darin angezeigten „Additivität“ der X-Inkmente) und vor allem ihre Abhängigkeit von sterischen Faktoren gelten. Hierher gehört die gegenüber den *cis*-Verbindungen **A** drastisch erhöhte kinetische Stabilität der jeweiligen *trans*-Isomeren, denen ein vergleichbar effizienter konzertierter Öffnungsmodus aus sterischen Gründen nicht zur Verfügung steht^{1,3)}. Dieses Kriterium wird noch dadurch gestützt, daß diese charakteristische Verschiedenheit der *cis*-,*trans*-Isomeren der [1.1.1]-Serie nach Aufweitung der Dreiringe und damit der Übergangszustände **B** (z. B. [2.1.1]-Serie), bei absolut ansteigenden Aktivierungsbarrieren, kleiner wird⁴⁾.

Schema 1



Als weitere strukturelle, mechanistisch informative Modifizierung der Gerüste **A** wurde die Ausweitung des Basissechsrings angegangen^{5a,b)}. Von vornherein war abzusehen, daß für die *cis*-[1.1.1]-Tris- σ -homotropilidene **E** mit ihrem großen C7–C9-Abstand und ihrer „offenen“, beweglichen Wannenkonformation sehr viel ungünstigere stereoelektronische Verhältnisse für eine wirksame frühe 6-Elektronenwechselwirkung in den Übergangszuständen **H** bestehen würden. Der konzertierte Prozeß sollte demnach gegenüber dem Mehrstufenprozeß weit weniger favorisiert sein als in **A**. Der Vergleich der *cis*-Serien **A** und **E** wird damit auch zum qualitativen Test für

die Leistungsfähigkeit der „trishomoaromatischen“⁶⁾ Stabilisierung. Umgekehrt sollte die kinetische Verschiedenheit der *cis*-Serien **A** und **E** weniger ausgeprägt sein, wenn man nicht-konzertierte Prozesse unterstellt, deren Geschwindigkeit durch die jeweils zweifach dreiringstabilisierten, diradikalischen Zwischenstufen **D** bzw. **F** bestimmt wird.

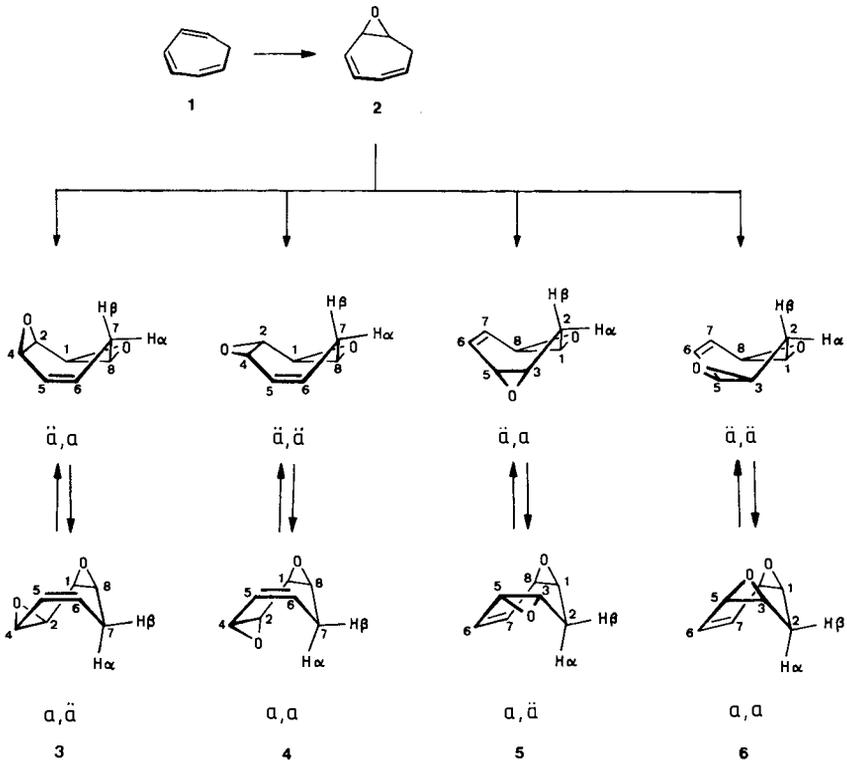
Wegen des für die Isomerisierung *cis*-**E** → **G** gegenüber *cis*-**A** → **C** voraussichtlich signifikant höheren Energieaufwands und der dadurch bedingten Gefahr alternativer Stabilisierungswege bot sich ein Vergleich zwischen den kinetisch labilsten Vertretern, den Carbocyclen ($X = CR_2$) bzw. Triimininen ($X = N - Alkyl$) an. Schwer abschätzbare Substituenteneinflüsse sollten dabei möglichst vermieden werden^{5a)}. Daß wir zuerst die Synthese des *cis*-Trioxids **E** ($X = O$) in Angriff nahmen, hatte präparative Gründe. Daran erinnert sei, daß der *cis*-Carbocyclus **A** ($X = CH_2$) mit seinen massiven H/H-Wechselwirkungen bislang allen Synthesversuchen widerstanden hat⁷⁾, und daß die *cis*-Triimine **A** ($X = NR$) über das *cis*-Trioxid **A** ($X = O$) hergestellt worden waren⁸⁾. Hinzu kam, daß sich der ursprünglich rein mechanistischen Fragestellung auch präparativ-synthetische Zielsetzungen zugesellten, wie sie im Falle der Trioxide **A** u. a. durch die Synthese spezieller polyfunktionalisierter Cyclohexane (z. B. Streptamin) realisiert worden waren⁹⁾.

In dieser Arbeit berichten wir über unsere mit Schwerpunkt auf das *cis*-Tropilidentrioxid (**9**) (*syn, syn*) und dessen Thermolyse ausgerichteten Bemühungen. **9** und seine Isomeren **7** (*syn, anti*) und **8** (*anti, anti*) sind nach Erscheinen unserer vorläufigen Mitteilung^{5b)} von Adam et al.¹⁰⁾ auf anderem Weg hergestellt worden. Inzwischen sind, nach vereinzelt Vorläufern^{5a, 11)}, auch die zu **7–9** analogen Carbocyclen mit ähnlicher Zielsetzung von *Detty* und *Paquette*¹²⁾ synthetisiert worden. Bekannt sind auch überbrückte *cis*-Derivate des Typs **E**¹³⁾.

Stufenweise Epoxidierung von Tropiliden

Nach *Schiess* und *Wisson*¹⁴⁾ ist das Tropilidenoxid **2** aus Tropiliden (**1**) und der wohlfeilen 40proz. Peressigsäure in präparativ brauchbaren Mengen zugänglich. **2** ist zudem gegenüber säurekatalysierter Umlagerung recht beständig und deshalb – anders als Benzoloxid¹⁵⁾ – zur weiteren Oxidation verwendbar. Dabei ist prinzipiell mit den vier Dioxiden **3–6** und davon ausgehend mit den drei Trioxiden **7–9** zu rechnen. Es wurde deshalb in einer systematischen Versuchsreihe (40proz. Persäure, 15–20 °C) unter GC-MS-Kontrolle getestet, inwieweit stereochemische Selektivität genutzt bzw. die Produktzusammensetzung beeinflusst werden kann. Die wichtigsten Feststellungen sind: (1) die Geschwindigkeiten der Oxidation von **1** und von **2** sind vergleichbar; (2) die Oxidation bleibt auch bei großem Überschuß an Persäure auf der Stufe der Dioxide stehen; (3) die Dioxide **3–6** werden im durchschnittlichen relativen Verhältnis von 1(?):7:10:7 gebildet und (4) mit Fortdauer der Epoxidierungsreaktion werden zunehmend Epoxidöffnungsprodukte beobachtet. Als exemplarisch kann der im Exp. Teil beschriebene 0.8 M Ansatz gelten, der destillativ in restliches **1** (37%), **2** (24%) und eine komplexe Mischfraktion (10%) aufgearbeitet wird. Letztere – mit laut Kapillar-GC-MS-Analyse zwölf Anteilen – enthält hauptsächlich die Dioxide **4–6**. Diese lassen sich im Gemisch durch Destillation an einer Drehbandkolonne fast vollständig abtrennen. Es ist offen, ob es sich bei einer der anderen, geringfügigen $C_7H_8O_2$ -Fraktionen um das *syn*-1,3-Dioxid **3** handelt. Aus dem Gemisch **4–6** ist **4** durch präparative GC glatt abtrennbar; **5** und **6** lassen sich indes nur durch wiederholte, verlustreiche Trennung rein gewinnen. Hier bestehen eindeutige präparative Beschränkungen.

Die Strukturzuordnung für die drei bei Raumtemperatur nicht kristallinen Dioxide basiert primär auf den ^1H - (Tab. 1) und ^{13}C -NMR-Spektren, in welchen die Unsymmetrie (**4**), die C_2 - (**5**) (rasche $\bar{a}a/\bar{a}\bar{a}$ -Inversion) und C_s -Symmetrie (**6**)¹⁶ belegt sind. Für **4** wurde ursprünglich als wesentliches Unterscheidungsmerkmal vom ebenfalls unsymmetrischen **3** die sehr kleine $J_{1,2}$ -Kopplung (<1 Hz) gewertet, nachdem für dieses Protonenpaar in den jeweils nicht abgeflachten Wannen bei **4** (\bar{a},\bar{a}) ein Interplanarwinkel von 100° , bei **3** (\bar{a},a) von 35° am Modell gemessen worden war. Wie im Falle der Trioxide **7–9** (s. unten) ist diese Argumentation indes fragwürdig. Die auf Grund der Folgechemie plausible Zuordnung von **4** ist durch Vergleich mit dem inzwischen bekannt gewordenen **3**¹⁷ bestätigt. Die Dioxide **4–6** sind wie erwartet konformationell sehr flexibel; so bleibt im ^1H -NMR-Spektrum von **5** die durch die rasche Inversion der identischen $\bar{a}a,\bar{a}\bar{a}$ -Konformationen (C_2 -Übergangszustand) verursachte Bandenarmut bis -90°C erhalten. **4** und **6** sollten bevorzugt in der mehr oder weniger „offenen“ Bootkonformation mit \bar{a},\bar{a} -Anordnung der Oxiranringe vorliegen, was für **6** auch in der Größenordnung der $1,2\alpha(3,2\alpha)$ und $1,2\beta(3,2\beta)$ -Kopplungen zum Ausdruck kommen dürfte.



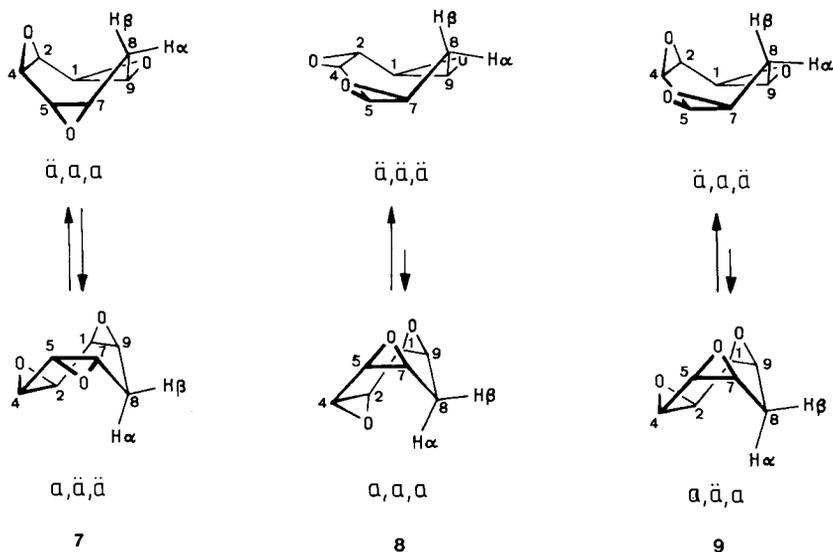
Die Dioxide **4–6** setzen sich selbst mit der aggressiveren *m*-Chlorperbenzoesäure in siedendem Methylenechlorid (40°C) nur sehr langsam und unter erheblichem Verlust an Oxidationsmittel um. Eine brauchbare Reaktionsgeschwindigkeit wird in siedendem 1,2-Dichlorethan (84°C) erreicht, wobei der thermische Zerfall der Persäure nach *Kishi*

Tab. 1. ¹H-NMR-Daten (CDCl₃, 360 MHz, δ, J(Hz)) der Tropilendioxide 4–6 und -trioxide 7–9

	1-H		2-H		3-H		4-H		5-H		6-H		7-H		8-H		9-H		J	
	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β		
4	3.3	3.54	3.39	3.54	3.39	3.54	5.93	2.57*	2.24*	3.3										$J_{1,2} < 1, J_{2,4} = 4, J_{4,5} = 1-2, J_{5,6} = 11, J_{6,7\alpha} = 7.5^*, J_{6,7\beta} = 6^*, J_{7\alpha,7\beta} = 14$
5	3.29	2.32	3.29		3.32	5.96	3.32	5.96	5.96	3.32										$J_{1,2\alpha} (J_{2\alpha,3}) = 4.5, J_{1,2\beta} (J_{2\alpha,3}) \leq 0.5, J_{1,8} (J_{3,5}) = 4, J_{5,6} (J_{7,8}) < 2, J_{5,7} (J_{6,8}) < 2$
6	3.4	2.81	1.21	3.4	3.4	5.90	3.4	5.90	5.90	3.4										$J_{1,2\alpha} = 5.5, J_{1,2\beta} = 7.5, J_{2\alpha,2\beta} = 13.5, J_{5,6} + J_{5,7} \leq 1$
7	3.43*	3.19**	3.38**	3.30*	3.05*****	1.88***	2.78***	3.27****	3.27****											$J_{1,2} = 2.5, J_{1,9} = 4, J_{2,4} = 3.5, J_{4,5} = 0, J_{5,7} = 4, J_{7,8\alpha} = 7^{**}, J_{7,8\beta} = 6.5^{**}, J_{8\alpha,9} = 1.5^*, J_{8\beta,9} = 6.5^*, J_{8\alpha,8\beta} = 14.5$
8	3.34	3.27	3.27	3.34	3.27	3.34	3.27	3.19	3.19	2.91	1.02	3.19								$J_{1,2} \leq 1, J_{1,9} = 3.8, J_{7,8\alpha} = 5.3, J_{7,8\beta} = 9, J_{8\alpha,8\beta} = 13.5$
9a)	3.61	3.90	3.90	3.61	3.55	2.72	2.06	3.55												$J_{1,2} \leq 2, J_{2,8\alpha} = 0.8, J_{2,8\beta} \approx 0, J_{5,7} = 4.3, J_{7,8\alpha} = 6.5, J_{7,8\beta} = 8.3, J_{8\alpha,8\beta} = 13$

a) [D₃]Pyridin/D₂O (1:1).

et al.¹⁸⁾ durch Zusatz von 4,4'-Thiobis(2-*tert*-butyl-5-methylphenol) wirksam gebremst werden kann. Bei wiederholter GC-MS-Kontrolle werden nur zwei $C_7H_8O_3$ -Produkte erkannt. Nach einmaliger Chromatographie sind diese, **7** (22%) und **8** (35%), kristallin und rein. **9** ist auch nicht spurenweise nachweisbar. Das *cis*-1,4-Dioxid **6** wird folglich nur auf der den Epoxidsauerstoffen abgewandten Molekülseite angegriffen, was sich mit dem Verlauf der Epoxidierung von **2** – und auch des *cis*-Benzoldioxids¹⁹⁾ – deckt. In Tab. 1 sind die 360-MHz-¹H-NMR-Daten von **7** und **8** wiedergegeben, welche die bereits publizierten Daten ergänzen und zusammen mit denen von **9** besprochen werden.



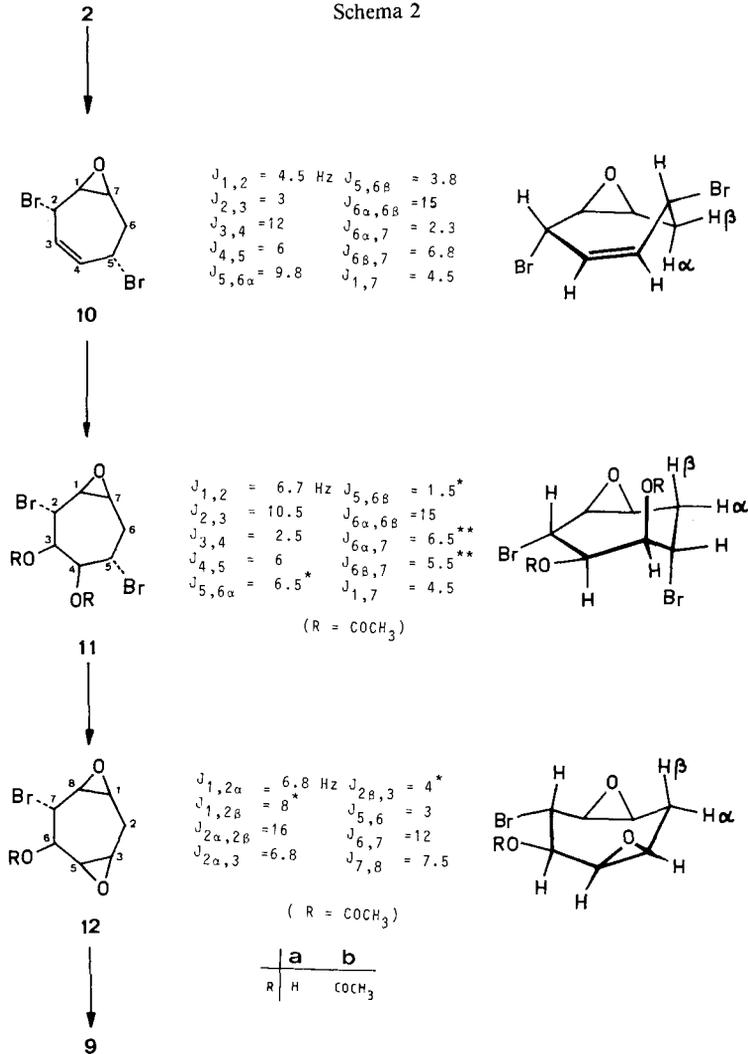
Gezielte Synthese des *cis*-Tropilidentrioxids (**9**)

Nachdem das *cis*-Trioxid **9** durch Persäureoxidation von **2** nicht zugänglich war, wurde wiederum mit **2** als Edukt der in Schema 2 skizzierte, auf die gezielte Bildung von **9** ausgerichtete Zugang eingeschlagen. Er entspricht prinzipiell der bewährten Synthese des *cis*-Benzoltrioxids^{15,20)} und impliziert u. a., daß eine stereoselektive *anti-cis*-1,4-Addition von Brom an das Dien **2** und eine stereoselektive *syn-cis*-Hydroxylierung in **10** erreicht werden können. Dabei wurde das Risiko akzeptiert, daß die hohen Selektivitäten der Modellsynthese wegen der abweichenden sterischen Gegebenheiten in diesen Siebenring-Derivaten²¹⁾ nicht erzielt würden.

Die Bromaddition an **2** wurde insofern problematisch, als das Ergebnis mehr als erwartet temperaturabhängig ist. Unterhalb -70°C tritt laut ¹H-NMR-Analyse nur ein Dibromid auf, welches sich aber schon bei der Meßtemperatur (-20°C) langsam umwandelt. Durch rasche Chromatographie an einer Kühlmantelsäule bei -10°C läßt sich das Primäraddukt in der ersten Fraktion – und damit ausreichend rasch – bei 1–2 M Ansätzen mit bis zu 72% Ausbeute rein abtrennen. Für dieses thermisch sehr labile, im kristallinen Zustand aber unterhalb -20°C haltbare Produkt ist spektrosko-

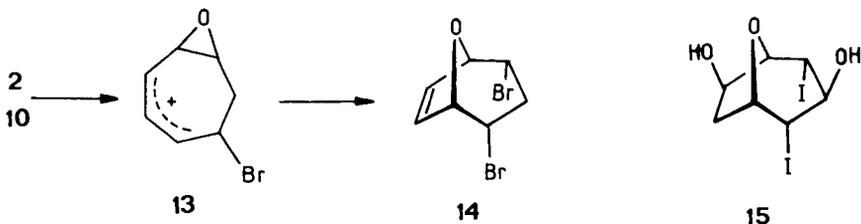
pisch bzw. durch die Folgechemie die Konstitution **10** gesichert. In der Hochfeld-¹H-NMR-Analyse bleiben allerdings einige Zuordnungen offen, so daß in Anbetracht der Flexibilität des Siebenrings die α-Konfiguration an C-2, -5 durch die Kopplungsdaten (Schema 2) nicht zwingend belegt ist. Trotz dieser Unsicherheiten interpretieren wir den Satz an *J*-Werten im Sinne einer mehr „geschlossenen“ Vorzugskonformation mit quasi-axialem Rest an C-2 und quasi-äquatorialem Rest an C-5, die auch für einen β-Angriff bei der Hydroxylierung günstig sein dürfte. Der Anteil des aus der zweiten Fraktion isolierten, sehr uneinheitlichen und nicht kristallisierenden Materials variiert stark mit den Aufarbeitungsbedingungen: Bei steigender Temperatur bzw. zunehmendem Zeitaufwand wird er auf Kosten von **10** größer. Wahrscheinlich (¹³C-NMR) liegen

Schema 2



mindestens fünf Isomere von **10** vor. In einem Kontrollexperiment ergab reines **10** beim Erwärmen (CH_3CN) auf Raumtemperatur ein Isomerengemisch gleicher Zusammensetzung. Das *cis*-1,4-Addukt **10** ist demnach wie in vergleichbaren Beispielen²²⁾ das Ergebnis kinetischer Produktkontrolle.

Aus Befunden an anderer Stelle geht hervor²³⁾, daß eines der isomeren Dibromide das symmetrische 8-Oxabicyclo[3.2.1]octan-Derivat **14** ist, welches über eine Sauerstoffwanderung im Epoxyallyl-Kation **13** entstanden sein könnte²⁴⁾. Diese Konkurrenz spielt auch unter anderen Umständen mit: So wurde bei Versuchen, **2** mit $\text{I}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{Ag}_2\text{O}$ ²⁵⁾ stereoselektiv zu epoxidieren, u. a. das Diiod-8-oxabicyclo[3.2.1]octandiol **15** isoliert.

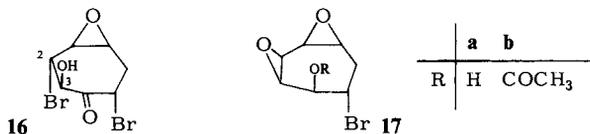


Wegen der thermischen Labilität von **10** wurde die *cis*-Hydroxylierung mit Kaliumpermanganat zur kritischen Stufe. Nach zahlreichen Modifizierungen hat sich ein Vorgehen als zweckmäßig erwiesen, bei dem **10** durch Zugabe von 1.9 Äquivv. KMnO_4 in gepufferter Aceton/Wasser-Lösung bei -20°C vollständig umgesetzt wird (15 h). Bei diesem Kompromiß zwischen möglichst tiefer Temperatur und ausreichender Reaktionsgeschwindigkeit mußten in erheblichem Ausmaß Konkurrenzprozesse in Kauf genommen werden. Dieser Nachteil wird allerdings durch die Einfachheit der Aufarbeitung teilweise kompensiert: Durch Kristallisation aus Chloroform werden durchschnittlich 23% Diol **11a** isoliert. Der Rückstand der Mutterlauge war derart komplex, daß auf eine eingehende Analyse verzichtet wurde. Einzig das Acyloin **16** wurde in geringer Menge chromatographisch gewonnen. Durch ein Kontrollexperiment ist übrigens geklärt, daß **11a** während der langen Reaktionszeit nicht nennenswert verändert wird.

Auch im 360-MHz- ^1H -NMR-Spektrum von **11a** ($[\text{D}_6]$ Aceton) sind die Signale von 2-H bis 5-H nicht getrennt, so daß eindeutige Aussagen zur Konfiguration an C-3, -4 nicht möglich sind. Die Kopplungen der beiden OH-Signale ($\delta = 4.98, 4.46$) von 4 bzw. 7 Hz²⁶⁾ schließen aber interne H-Brücken zum Epoxidsauerstoff aus. Dementsprechend besteht in den aufgelösten und analysierten Spektrenteilern weitgehende Übereinstimmung mit dem Hochfeld-Spektrum des Diacetats **11b**, in welchem alle acht Ringprotonensignale unterschieden sind und die β -Stellung der beiden OAc-Gruppen durch die Kopplungsparameter (Schema 2) klar belegt ist. Plausibel ist eine Twistkonformation, in welcher die vicinalen Br/OAc-Paare quasi- \ddot{a},\ddot{a} (C-2/C-3) bzw. quasi- a,a (C-4/C-5) orientiert sind. Auch Konstitution und Konfiguration von **16** sind aus den spektroskopischen Daten abgeleitet. Alternativen, wie sie sich als Folgeprodukte eines der mit **10** isomeren Dibromide formulieren lassen, sind bis auf das an C-2/C-3 invertierte Acyloin ausgeschlossen.

Für die Epoxidbildung in **11a** hat sich das früher bevorzugte Natriumglycolat nicht bewährt. Mit methanolischer KOH-Lösung (THF, 20°C) lassen sich aber alle potentiell

len Konkurrenzreaktionen, speziell die in **11b** glatt ablaufende Olefinbildung durch HBr-Eliminierung²³, unterdrücken. Mit 2.2 Äquiv. Base entsteht rasch und praktisch quantitativ (96% isoliert) ein Trioxid (Schmp. 165°C), welches nicht **8** (Schmp. 116°C) ist und deshalb auf Grund der Vorgeschichte das *all-cis*-Isomere **9** sein muß. Damit sind auch die spektroskopisch nicht völlig gesicherten sterischen Verhältnisse in den Vorstufen **10**–**12** bestätigt. Die Geschwindigkeiten des Erst- und Zweitringschlusses zu **12** bzw. **9** sind nicht sonderlich verschieden. Mit *einem* Äquiv. Base wird nach Veresterung neben **11b** und **9** nur eines der beiden möglichen Zwischenprodukte gefunden. Dieses ist durch die ¹H-NMR-Analyse als das nicht-konjugierte Diepoxid **12b** gesichert. Letzteres liegt nach Ausweis der Kopplungswerte (Schema 2) als offene Wanne mit quasi-äquatorialen Br/OAc-Resten vor. Die Alternative **17b** ist schon dadurch ausgeschlossen, daß das CHBr-Proton nicht mit den CH₂-Protonen koppelt. Beurteilt nach den Konfigurationen im Diacetat **11b** wäre verständlich, daß die Cyclisierung zu **12a** schneller ist als zu **17a**. Letzteres könnte aber auch rascher als **12a** zu **9** cyclisiert werden.



Das in CDCl₃ gemessene ¹H-NMR-Spektrum von **9** ist auch bei 360 MHz nicht nach erster Ordnung interpretierbar. In [D₅]Pyridin/D₂O (1:1) ist die Isochronie der 1(5)- und 7(9)-Protonensignale jedoch soweit aufgehoben, daß eine vollständige Analyse möglich wird. Für die Zuordnung der 8 α , β -H-Signale ist die weitreichende Kopplung von 0.8 Hz mit dem 2(4)-H-Signal maßgeblich, was in der *a*,*a*,*a*-Konformation für 8 α -H verständlich ist. In diesem Sinne lassen sich auch die vicinalen Kopplungen von 8 α , β -H deuten, die mit den Winkelverhältnissen in mäßig variierten *a*,*a*,*a*-Konformationen kaum vereinbar sind. Die Abweichungen in diesen Kopplungen bei **8** (gegenüber **9**) könnten dann als Indiz gelten, daß dessen, *a*,*a*,*a*-Wanne weniger transannular behindert und folglich steiler ist. Der für **8** sehr viel größere Unterschied der 8 α , β -H-Verschiebung von 1.89 ppm (gegenüber 0.71 ppm für **9**, CDCl₃) bzw. die sehr viel stärkere Abschirmung von 8 β -H ließe sich u. a. auf den dann stärkeren anisotropen Einfluß der benachbarten Oxiranringe auf 8 β -H zurückführen. In dieses Bild paßt, daß C-8 in **8** am wenigsten abgeschirmt ist. Offen ist die Situation bei **7**, für welches die *a*,*a*,*a*-Form zwar günstiger sein sollte, nähere Informationen aber schon wegen der Unsicherheiten in der Zuordnung im ¹H-NMR-Spektrum nicht zur Verfügung stehen.

Tab. 2. ¹³CH₂-Verschiebung (CDCl₃, δ) der Tropilidenoxide **2**, **5**–**9** und ihrer carbocyclischen Analogen¹²⁾

	2	5	6	7	8	9
Heterocyclen	29.8	27.8	32.3	27.4	32.5	28.3
Carbocyclen	29.1	27.5	33.6	27.0	32.5	29.5

Bemerkenswert ist die gute Übereinstimmung zwischen den Oxiden **2**, **5**–**9** und den zugehörigen carbocyclischen Homotropilidenen¹²⁾ in ihrer Siebenring-Methylen-¹³C-Verschiebung

Vergleich der im Kristall gemessenen H,H-Torsionswinkel mit den 3J -Werten (Tab. 1) macht klar, daß **9** auch in Lösung bevorzugt in dieser Konformation vorliegt.

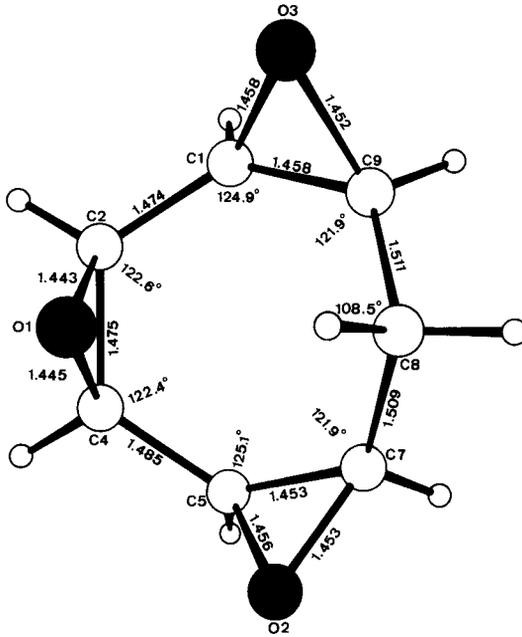


Abb. 1. Molekülstruktur von **9** (Bezifferung der Sauerstoffatome entspricht nicht der Nomenklatur)

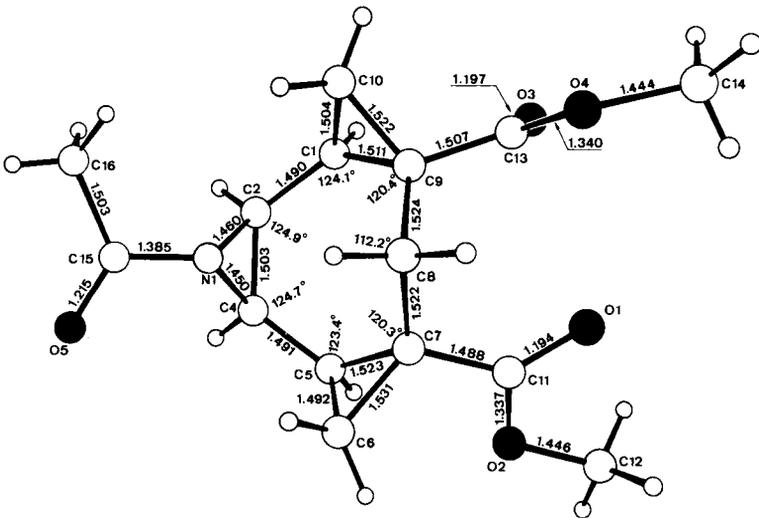


Abb. 2. Molekülstruktur von **18**

Die Strukturanalyse für **18** (Abb. 2, Tab. 3 und 4) beweist die *cis*-Stellung der drei Dreiringe. Hinsichtlich der ursprünglich aus Modellbetrachtungen abgeleiteten Vor-

Tab. 3. Strukturdaten von **9** und **18**

	9	18
<i>Interplanarwinkel</i>		
C7–C8–C9 (A) /C1–C5–C7–C9 (B)	38.7	36.2
C1–C5–C7–C9 (B)/C1–C2–C4–C5 (C)	56.3	58.5
C1–O3–C9 /C1–C5–C7–C9 (B)	105.2	107.8
(C1–C10–C9)		
C2–O1–C4 /C1–C2–C4–C5 (C)	105.3	106.0
(C2–N1–C4)		
C5–O2–C7 /C1–C5–C7–C9 (B)	104.8	110.7
(C5–C6–C7)		
<i>Torsionswinkel</i>		
C1–C2–C4–C5	1.05	–2.09
C2–C4–C5–C7	41.27	37.65
C4–C5–C7–C8	–3.31	3.12
C5–C7–C8–C9	–63.15	–67.67
C7–C8–C9–C1	64.65	63.95
C8–C9–C1–C2	1.38	2.39
C9–C1–C2–C4	–41.52	–37.97
H1–C1–C2–H2	–37	–40
H4–C4–C5–H5	41	47
H7–C7–C8–H8 β	–156	
H7–C7–C8–H8 α	–34	
H9–C9–C8–H8 β	150	
H9–C9–C8–H8 α	29	
<i>Transannulare Abstände</i>		
C1–C5	3.065 (4)	3.204 (3)
C7–C9	2.452 (4)	2.529 (3)
O2–O3	4.603	
H6 β –H10 β		4.47

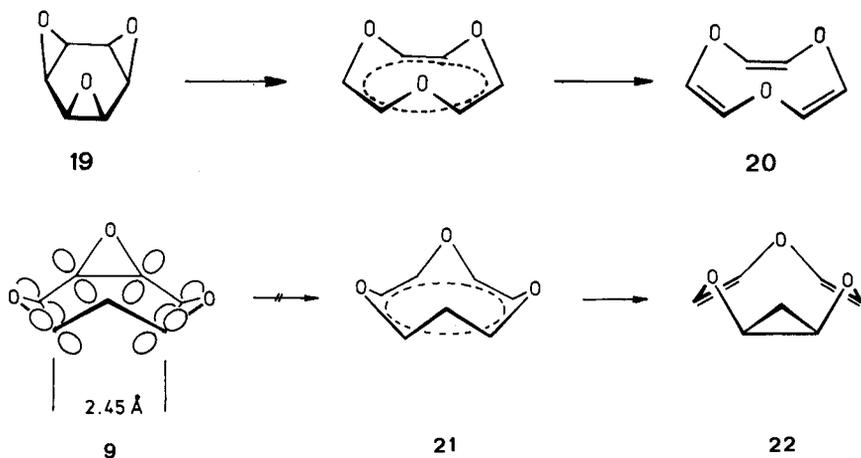
Tab. 4. Kristallographische Daten von **9** und **18**

	9	18
Formel	C ₇ H ₈ O ₃	C ₁₅ H ₁₉ NO ₅
Molmasse	140.14	293.32
<i>a</i>	8.486 (2) Å	8.657 (1) Å
<i>b</i>	6.664 (2) Å	9.1081 (9) Å
<i>c</i>	11.307 (3) Å	19.201 (2) Å
β	77.39 (3)°	94.688 (9)°
<i>V</i>	624.01 Å ³	1508.89 Å ³
<i>d_c</i>	1.492	1.291
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>a</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>Z</i>	4	4
Wellenlänge	Cu-K α 1.54178	Mo-K α 0.71069
Gesamtzahl der Reflexe (CAD4)	1296	3097
davon beobachtet (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	1097	1607
<i>R</i>	0.0590	0.0420
<i>R_w</i>	0.0799	0.0363
Anzahl verfeinerter Parameter	143	307

zugskonformation ist eine Korrektur insofern notwendig, als die Wanne weniger abgeflacht ist. Bei Interplanarwinkeln zwischen den Ebenen A, B und C, die nur wenig von denen in **9** verschieden sind, wird als bestimmendes Merkmal ein transannularer $8\beta\text{-H}-\text{N}$ -Abstand von 2.38 \AA toleriert³³. Die Nähe von $6\beta\text{-H}$ und $10\beta\text{-H}$ zu $8\beta\text{-H}$ dürfte für die Größe der Interplanarwinkel zwischen den Cyclopropanebenen und der Ebene B mitverantwortlich sein.

Thermolyse von **9**

Mit dem *cis*-Trioxid **9** und *cis*-Benzoltrioxid (**19**) standen erstmals analoge Glieder der Tris- σ -homobenzol-(**A**) und der Tris- σ -homotropiliden-Reihe (**E**) für den eingangs angesprochenen Vergleich ihrer kinetischen Stabilität zur Verfügung. Für **19** war bekannt, daß es in Lösung bei 235°C (CDCl_3 , $\Delta G^\ddagger = 159 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) bzw. in der Gasphase^{15,20} zwischen 450 und 550° praktisch quantitativ zum Trioxacyclononatrien **20** isomerisiert wird³⁴. Unter sonst gleichen Bedingungen der Gasphasenpyrolyse (Verweilzeit ca. 0.1 s) wird **9** bei 450 und 500°C quantitativ, bei 550 , 570 , 600 und 660°C zu 56 , 35 , 20 bzw. 0% zurückgewonnen. Schon bei geringem Umsatz treten unter diesen drastischen Bedingungen neben restlichem **9** und geringen Mengen eines Isomeren ($m/e = 140$; *trans*-Trioxid?) mehrere u. a. durch CO - bzw. CH_2CO -Eliminierung entstandene Fragmente auf, von denen Acrolein, Phenol, Keten (durch Abfangen mit Methanol), Acetaldehyd und Furan spektroskopisch bzw. durch GC-MS-Vergleich identifiziert wurden. Das auf anderem Weg zugängliche 2,5,8-Trioxabicyclo[7.1.0]deca-3,6-dien (**22**)³⁵ ist laut GC- und $^1\text{H-NMR}$ -Analyse, wenn überhaupt, nur zu einem geringen Prozentsatz ($<5\%$) im Pyrolysat von **9** vorhanden. Da die Lebensdauer bzw. die Zerfallsweise von **22** unter diesen Bedingungen unbekannt waren, wurde eine authentische Probe bei 600°C pyrolysiert. Das ebenfalls sehr komplexe Pyrolysat enthält wie das von **9** die kleinen Bruchstücke Acrolein, Acetaldehyd und Furan, ist aber in seiner Zusammensetzung soweit verschieden, daß **22** als Primärprodukt der Pyrolyse von **9** ($>5\%$) nicht in Frage kommt.



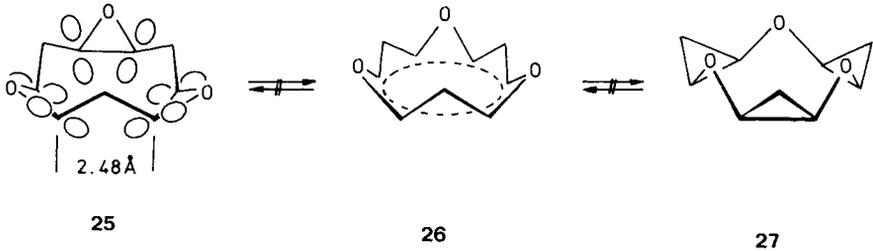
Auf eine weitergehende Analyse des Pyrolyseverhaltens von **9** wurde in Anbetracht der Produktvielfalt verzichtet, zumal die Verschiedenheit der *cis*-Trioxide **9** und **19** in Stabilität und Thermolyseverlauf feststand. Diese grundsätzliche Diskrepanz zwischen den *cis*-Reihen **A** und **E** manifestiert sich auch darin, daß der von *Paquette* und *Detty* synthetisierte *cis*-Carbocyclus **23** dem Trioxid **9** vergleichbar beständig ist und vergleichbar unspezifisch reagiert¹²⁾. In der Tropilidenreihe **E** fehlt demnach die in der Benzolreihe **A** eklatante Abstufung zwischen Carbocyclus ($E_a = 105 - 113 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)^{1,36,37)} und Trioxid ($E_a = 177 \pm 6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Dadurch gewinnt dieses Argument zugunsten des konzertierten Reaktionsablaufs in der Tris- σ -homobenzol-Reihe an Gewicht.



Auch ohne exakte Kenntnis der Zerfallsweise von **9** (**18**) ist die in Schema 1 generell für die Tris- σ -homotropilidene **E** formulierte Frage hinreichend sicher beantwortet: Trotz prinzipiell günstiger Orbitalausrichtung (vgl. die Interplanarwinkel zwischen den Epoxidebenen und den Ebenen **A**, **B** und **C**, Tab. 3) ist bei der Größe des C7–C9-Abstandes (2,45 Å für **9**, Tab. 3) eine effiziente cyclische Orbitalwechselwirkung im Frühstadium der hypothetischen Cycloreversion und damit ein kinetisch entscheidender Gewinn an Delokalisierungsenergie im „tetrahomobenzoiden“ Übergangszustand **H** (**21**) nicht erreichbar. Deshalb kommen homolytische Prozesse zum Zuge, für deren einleitende C–O- bzw. C–C-Spaltungen die bekannt hohen Aktivierungsenergien³⁸⁾ benötigt werden. Daß Übergangszustände vom Typ **H** (**21**) energetisch nicht sonderlich günstig sein können, ließ auch das Scheitern der Bemühungen zum Nachweis des ebenfalls zehngliedrigen Tris-homotropylium-Kations erwarten³⁹⁾. Bezeichnend ist zudem, daß in der Reihe der Monohomo-Derivate **24** der Carbocyclus und der Azaheterocyclus ($X = \text{CH}_2, \text{NR}$), nicht mehr jedoch der Oxaheterocyclus ($X = \text{O}$), zu einer konzertierten Umwandlung bereit sind⁴⁰⁾.

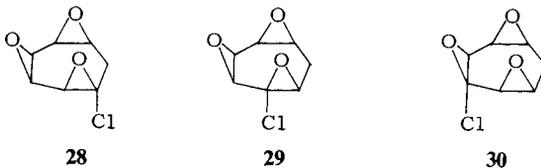
Dieses Bild von den stereoelektronischen Grenzen homoaromatischer Stabilisierung^{6,41)} speziell in elektronneutralen Übergangszuständen wird abgerundet durch die Befunde mit den in der Kronenkonformation fixierten σ/π -Trioxa-hexahomobenzolen **25/27**³⁵⁾. Bei einem für das Trioxid **25** durch die Röntgenstrukturanalyse von *Drück* und *Littke*⁴²⁾ bekannten mittleren Interplanarwinkel zwischen den Epoxid-Ringen und der durch die sechs Methin-Kohlenstoffatome gebildeten Molekülebene von 144.9° sind die Winkelverhältnisse für eine im potentiell „hexahomobenzoiden“ Übergangszustand **26** angedeutete cyclische Elektronenwechselwirkung eher noch vorteilhafter als in **21**, wobei die Heteroatome – im Vergleich mit dem entsprechenden Carbocyclus⁴³⁾ – eine allzu massive sterische Kompression in der Krone verhindern. Die Abstände zwischen den beteiligten Methin-Zentren sind aber wiederum so groß (durchschnittlich 2,48 Å), daß eine kinetische Begünstigung des konzertierten Prozesses – d. h. möglichst frühe und effiziente Sechselektronenwechselwirkung – sterisch nicht möglich ist. So wird bei der Kurzzeitpyrolyse zwischen 450 und 600°C in der Gasphase eine $3\sigma \rightarrow 3\sigma$ -Isomerisierung weder von **25** zu **27** noch in der thermodynamisch eventuell günstigeren Richtung von **27** zu **25** beobachtet. Auch im Falle des zu **25** (**27**) analogen Kohlen-

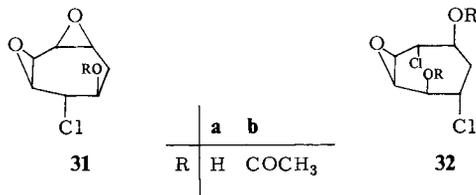
wasserstoffs hat der dann isoenergetische $3\sigma \rightleftharpoons 3\sigma$ -Prozeß gegenüber radikalischen Zerfallsreaktionen keine Chance^{43,44}.



Anmerkungen

U. a. als Vorstufen für trioxaanaloge Tris-homotropylum-Kationen waren 8-funktionalisierte Derivate vor allem des *cis*-Trioxids **9** gefragt. Nachdem letzteres in präparativen Mengen zur Verfügung stand, wurden auch die Chancen einer Funktionalisierung der CH_2 -Gruppe eruiert. Im Hinblick auf die radikalische Substituierbarkeit von Oxiranringen bzw. die Stabilität von Oxiranyl-Radikalen⁴⁵ mußte von vornherein mit Komplikationen gerechnet werden. Dies umso mehr, als die erhoffte Stabilisierung des C_8H -Radikals durch die zwei benachbarten Oxiranringe in **9** stark winkelabhängig sein sollte⁴⁶. **9** ist gegenüber *N*-Bromsuccinimid resistent, setzt sich aber mit *tert*-Butylhypochlorit bei photochemischer Aktivierung⁴⁷ rasch um. Wegen der Uneinheitlichkeit und thermischen Labilität des Reaktionsproduktes blieb die Analyse auf die Aufklärung der drei chromatographisch in insgesamt ca. 30proz. Ausbeute abgetrennten $\text{C}_7\text{H}_7\text{ClO}_3$ -Isomeren (MS) beschränkt, von denen die kristalline Hauptkomponente spektroskopisch (^1H -, ^{13}C -NMR) als **28** eindeutig gesichert, die beiden andern als **29** und **30** wahrscheinlich gemacht sind²³. Ihre bekannt große Neigung zur Isomerisierung⁴⁸ trägt zweifellos zur Komplexität des Rohproduktes bei. Ohne Erfolg blieben auch die Bemühungen, die CH_2 -Gruppe in **9** nach *Cohen*⁴⁹ mit adsorbiertem Ozon zu oxidieren. Bei diesem Vorgehen waren CH -Bindungen mit benachbarten Cyclopropylgruppen nach Befunden von *de Meijere*⁵⁰ bevorzugt angegriffen worden. Unter gleichen Bedingungen wird **9** nicht verändert. In Methylenchlorid-Lösung jedoch setzt sich **9** um; soweit die Produkte aufgeklärt sind (**31** und **32**), handelt es sich um Addukte mit intermediär freigesetztem Chlorwasserstoff. Für **31b** und **32a, b** sind die zum Vergleich wertvollen analytischen Daten im Exp. Teil aufgeführt. Es ist ebenfalls nicht gelungen, **9** mit Hilfe der uns von Dr. *K. Kieslich* (Schering AG., Berlin) überlassenen 14 Pilzstämme enzymatisch an C-8 zu hydroxylieren⁵¹. In der CH_2 -Gruppe funktionalisierte Derivate von **9**, wie auch von **7** und **8**, konnten inzwischen auf anderem Weg hergestellt werden⁵².





Herrn Dr. *W. Richter* (Ciba-Geigy AG, Basel), Dr. *G. Schomburg* (MPI für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr) und Dr. *J. Wörth* danken wir für GC/MS- und präparative GC-Trennungen, Herrn Dr. *K. Kieslich* (Schering AG, Berlin) für die Überlassung der Pilzstämmen, Herrn Dr. *H. Bender* für die Anleitung bei den mikrobiologischen Versuchen, der *Studienstiftung des Deutschen Volkes* (Ch. R.) und der *Humboldt-Stiftung* (G. McM.) für Stipendien. Die Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* finanziell unterstützt.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Gerät nach Tottoli (Fa. Büchi), nicht korrigiert. – Elementaranalysen: Analytische Abteilung des Chemischen Laboratoriums Freiburg i.Br. – IR: PE 457. – UV: Zeiss DMR 21. – ¹H-, ¹³C-NMR: Varian EM 360, Bruker HX 180 R, HX 360 (die mit * gekennzeichneten Werte sind vertauschbar). – MS: Varian-MAT CH-4. – MN-Kieselgel 60 (0.05–0.2 mm/70–270 mesh ASTM) wurde für die Säulen-Chromatographie verwendet.

DL-(1 α ,2 β ,4 β ,8 α)-3,9-Dioxatricyclo[6.1.0.0^{2,4}]non-5-en (**4**), *DL*-(1 α ,3 β ,5 β ,8 α)-4,9-Dioxatricyclo[6.1.0.0^{3,5}]non-6-en (**5**) und (1 α ,3 α ,5 α ,8 α)-4,9-Dioxatricyclo[6.1.0.0^{3,5}]non-6-en (**6**): Zur Aufschlammung von 73.6 g (0.80 mol) Tropiliden (**1**) und 246 g Natriumcarbonat in 550 ml Methylenchlorid (CH₂Cl₂) tropft man bei 15–20°C Innentemp. 152.0 g 40proz. Peressigsäure (0.80 mol), die mit 10 g Natriumacetat gepuffert ist. Man rührt noch 2 h bei Raumtemp. und läßt über Nacht im Kühlschrank stehen. Mit NaI ist keine Persäure mehr nachweisbar. Man saugt ab, extrahiert das Salzmischung mit 200 ml CH₂Cl₂, wäscht die org. Phase mit Na₂CO₃-Lösung, Wasser und gesätt. NaCl-Lösung, destilliert das Lösungsmittel über eine Kolonne ab und destilliert den Rückstand über eine Füllkörperkolonne bei Wasserstrahlvakuum. In gekühlten Vorlagen fängt man zuerst 27.3 g (37%) **1** (Sdp. 30°C/14 Torr), dann 14.8 g (27%, bezogen auf Umsatz) **2** (Sdp. 59–61°C/14 Torr) und schließlich 6.4 g (10%) (Sdp. 70–130°C/14 Torr) eines farblosen Öls. Diese dritte Fraktion enthält laut Kapillar-GC-Analyse (50 m × 0.35 mm OV-61, 50°C → 200°C, 3°/min, CI) zwölf Bestandteile (rel. %): C₇H₈O (11.2), C₇H₈O (1.2), C₇H₁₀O₂ (3.8), C₇H₈O₂ (16.7), C₇H₈O₂ (17.3), C₇H₈O₂ (26.2), C₇H₈O₂ (2.4), C₇H₈O₂ (4.6), *m/e* = 106 (2.2) *m/e* = 120 (1.4), C₉H₁₂O₃ (8.4), C₉H₁₂O₃ (4.4).

Bei der Destillation an einer Drehbandkolonne wird die Fraktion mit Sdp. 90–96°C/14 Torr herausgeschnitten, welche laut ¹H-NMR und GC nur die C₇H₈O₂-Hauptkomponenten **4–6** enthält. Durch präparative GC (20% DC 550 auf Chromosorb P, 2 m × 10 mm, 120°C) werden **4** rein, **5** bzw. **6** zuerst hochangereichert (80–90%) gewonnen. Reine Proben **5/6** erhält man durch verlustreiche, wiederholte GC-Trennung.

4: ¹H-NMR: s. Tab. 1. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 130.3, 127.5 (C-5, -6), 59.0 (C-8), 53.8, 52.9, 51.2 (C-1, -2, -4), 28.4 (C-7). – MS: *m/e* = 124 (M⁺), 123, 107, 95, 81, 68.

C₇H₈O₂ (124.1) Ber. C 67.73 H 6.50 **4**: Gef. C 67.53 H 6.47

5: Gef. C 67.59 H 6.39

6: Gef. C 67.81 H 6.50

5: $^1\text{H-NMR}$: s. Tab. 1. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 128.5$ (C-6(7)), 53.2, 51.5 (C-1(3), C-5(8)), 27.8 (C-2). – MS: $m/e = 124$ (M^+), 123, 107, 95, 81, 68.

6: $^1\text{H-NMR}$: s. Tab. 1. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 127.3$ (C-6(7)), 54.4, 50.8 (C-1(3), C-5(8)), 32.3 (C-2). – MS: $m/e = 124$ (M^+), 123, 107, 95, 81, 68.

DL-(1 α ,2 α ,4 α ,5 β ,7 β ,9 α)-3,6,10-Trioxatetracyclo[7.1.0.0 2,4 .0 5,7]decan (7) und (1 α ,2 β ,4 β ,5 α ,7 α ,9 α)-3,6,10-Trioxatetracyclo[7.1.0.0 2,4 .0 5,7]decan (8): Die Lösung von 2.0 g (16.1 mmol) des Gemisches 4–6, 4.6 g (22.6 mmol) 85proz. *m*-Chlorperbenzoesäure und 50 mg 4,4'-Thiobis-(2-*tert*-butyl-5-methylphenol) in 70 ml 1,2-Dichlorethan wird 3 h gekocht. Man saugt von der ausgefallenen *m*-Chlorbenzoesäure ab und läßt die Lösung in gleicher Weise mit der gleichen Menge Persäure und Inhibitor weiterreagieren. Nach Absaugen, Waschen mit $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$, Trocknen mit MgSO_4 und Einengen i. Vak. zeigt das Gemisch im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum keine Olefin-Signale mehr. Bei der Chromatographie auf Kieselgel (100 g, Benzol) eluiert man zuerst Derivate der *m*-Chlorbenzoesäure, dann 8 und schließlich 7. Bei der DC- bzw. GC-Kontrolle wird kein 9 gefunden.

7: 485 mg (22%) farblose Kristalle, Schmp. 64–65°C (CH_2Cl_2 /Ether (1:1), Subl. ab 45°C/0.1 Torr). – IR (KBr): 3015, 2960, 1453, 1270, 1012, 925, 840, 830, 781, 570 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$: s. Tab. 1. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 53.2$, 52.9, 51.4, 50.7, 50.4 (2C), 27.4 (C-8). – MS: $m/e = 140$ (M^+), 139, 123, 111, 97, 83, 81, 71, 68.

$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_3$ (140.1) Ber. C 60.00 H 5.75 7: Gef. C 59.76 H 5.78

8: Gef. C 59.82 H 5.79

8: 795 mg (35%) farblose Kristalle, Schmp. 116°C (Methanol, Subl. ab 70°C/0.1 Torr). – IR (KBr): 3000, 2960, 1454, 1430, 1245, 993, 942, 852, 793, 482 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$: s. Tab. 1. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 52.5$, 52.1, 50.9 (6C), 32.5 (C-8). – MS: $m/e = 140$ (M^+), 139, 123, 111, 97, 83, 81, 71, 68.

DL-(1 α ,2 α ,5 α ,7 α)-2,5-Dibrom-8-oxabicyclo[5.1.0]oct-3-en (10): Zu einer Suspension von 30.0 g (280.0 mmol) (tropilidenfreiem) 2 und 108 g Natriumcarbonat in 700 ml CH_2Cl_2 wird bei –78°C eine Lösung von 45.0 g (280.0 mmol) Brom in 700 ml CH_2Cl_2 getropft. Man rührt bis zur vollständigen Entfärbung, läßt auf –10°C erwärmen, saugt ab, engt i. Vak. ein und chromatographiert das Öl an Kieselgel in einer Kühlmantelsäule bei –10°C mit Benzol/Cyclohexan (1:1). Die Einheitlichkeit der eluierten Fraktionen wird durch DC (Kieselgel, Benzol/Cyclohexan 1:1) kontrolliert. Man eluiert bis zu 54.0 g (72%) 10, anschließend ein durch DC deutlich unterscheidbares Gemisch isomerer Dibromide. 10 fällt als farbloses Öl an, das beim Animpfen oder in besonders reinem Zustand auch spontan kristallisiert. Es läßt sich unter erheblichem Verlust aus Aceton/Wasser umkristallisieren, Schmp. 51°C, und ist im kristallinen Zustand bei –25°C lange Zeit beständig, isomerisiert jedoch bei Raumtemp. merklich schon innerhalb weniger Stunden.

Vorsicht! 10 und seine Isomeren wirken stark reizend auf Haut und Augen.

IR (KBr): 1439, 1323, 1283, 1260, 1167, 1149, 1125, 979, 904, 862, 854, 791, 769, 738, 708, 564 cm^{-1} . – UV (Methanol): λ_{max} (ϵ) = 206 (9100). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 360 MHz): $\delta = 5.92$ („dd“, 3-H*), 5.62 (ddd, 4-H*), 4.91 („dd“, 2-H)**, 4.88 (m, 5-H)**, 3.50 (t, 1-H), 3.35 (m, 7-H), 2.86 (ddd, 6 α -H***), 2.67 (ddd, 6 β -H***); s. Schema 2. – MS: $m/e = 266/268/270$ (M^+), 187/189 ($\text{M}^+ - \text{Br}$), 169/171, 157/159, 145/147, 119/121, 108 ($\text{M}^+ - 2\text{Br}$).

$\text{C}_7\text{H}_8\text{Br}_2\text{O}$ (268.0) Ber. C 31.38 H 3.01 Br 59.64 Gef. C 31.49 H 3.19 Br 59.75

DL-(1 α ,2 α ,3 β ,4 β ,5 α ,7 α)-2,5-Dibrom-8-oxabicyclo[5.1.0]octan-3,4-diol (11a): Die Lösung von 36.0 g (134.0 mmol) 10, 40.0 g (253.0 mmol) Kaliumpermanganat und 40.0 g MgSO_4 in 2.5 l Aceton/1 l Wasser wird bei –20°C ca. 15 h gerührt. Überschüss. KMnO_4 wird durch Zugabe von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ -Lösung reduziert. Man saugt vom MnO_2 ab, zieht das Aceton ab und extrahiert die wäbr. Lösung dreimal mit Ethylacetat. Ebenso wird das Mangandioxid in $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ -Lösung gelöst

und die Lösung mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden mit MgSO_4 getrocknet, i. Vak. eingengt, und der Rückstand wird in Chloroform aufgenommen. **11a** kristallisiert beim Einengen, evtl. nach Animpfen, es wird abgesaugt und mit wenig CHCl_3 gewaschen: Durchschnittlich 9.3 g (23%) farblose Kristalle, Schmp. 130°C (Aceton). Die laut DC- und $^1\text{H-NMR}$ -Kontrolle komplexe Mutterlauge enthält noch wenig **11a**; die Aufarbeitung ist indes aufwendig und nicht lohnend. In einem Versuch wurde chromatographisch neben **11a** das Acyloin **16** isoliert.

11a: IR (KBr): 3410, 3350, 2970, 2935, 1433, 1065, 834, 773, 482 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 180 MHz): $\delta = 5.35$ (d, OH, $J = 4$ Hz), 4.70 (d, OH, $J = 7$), 4.3–4.0 (m, 2-, 3-, 4-, 5-H), 3.4 (m, 1-H*), 3.2 (m, 7-H*), 2.5 (m, 6 α -H**), 2.2 (ddd, 6 β -H**); $J_{5,6\alpha} = 6^*$, $J_{5,6\beta} = 1.5$, $J_{6\alpha,6\beta} = 15$, $J_{6\alpha,7} \approx J_{6\beta,7} \approx 6.3$ Hz. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 73.9, 69.7$ (C-3, -4), 57.4, 55.8 (C-1, -7), 52.3, 48.3 (C-2, -5), 29.8 (C-6). – MS: $m/e = 203/205$ ($\text{M}^+ - \text{Br}, - \text{H}_2\text{O}$), 135, 123.

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{O}_3$ (302.0) Ber. C 27.84 H 3.34 Br 52.92 Gef. C 28.10 H 3.46 Br 52.67

DL-(1 α ,2 α ,3 β ,4 β ,5 α ,7 α)-2,5-Dibrom-8-oxabicyclo[5.1.0]octan-3,4-diol-diacetat (11b): Aus **11a** mit Acetanhydrid/Pyridin; farblose Kristalle ($\text{CHCl}_3/\text{CCl}_4$), Schmp. 167°C (92%). – IR (KBr): 2995, 2960, 1740, 1366, 1234, 1219, 1058, 1036, 832 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 360 MHz): $\delta = 5.70$ (dd, 3-H), 5.50 (dd, 4-H), 4.24 (dd, 2-H), 4.19 (td, 5-H), 3.50 (dd, 1-H), 3.26 (m, 7-H), 2.68 (dt, 6 α -H*), 2.26 („ddd“, 6 β -H*), 2.13 (s, CH_3), 2.11 (s, CH_3); s. Schema 2. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 169.2, 169.0$ (2 CO), 73.1 (C-4), 67.6 (C-3), 57.5, 55.0 (C-1, -7), 47.3, 43.8 (C-2, -5), 30.6 (C-6), 20.7, 20.6 (2 CH_3). – MS: $m/e = 305/307$ ($\text{M}^+ - \text{Br}$), 263/265 ($\text{M}^+ - \text{Br}, - \text{Keten}$), 245/247 ($\text{M}^+ - \text{Br}, - \text{HOAc}$), 203/205 ($\text{M}^+ - \text{Br}, - \text{Keten}, - \text{HOAc}$).

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{O}_5$ (386.0) Ber. C 34.22 H 3.66 Br 41.40 Gef. C 34.30 H 3.67 Br 41.22

(1 α ,2 α ,4 α ,5 α ,7 α ,9 α)-3,6,10-Trioxatetracyclo[7.1.0.0 2 .4.0 5 .7]decan (9): Zur Lösung von 2.2 g (7.3 mmol) **11a** in 40 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran tropft man bei Raumtemp. unter Rühren die Lösung von 1.1 g (20.0 mmol) KOH in 40 ml wasserfreiem Methanol. Man rührt 30 min, saugt vom KBr ab und engt i. Vak. zur Trockene ein. Aus Methanol 980 mg (96%) farblose Kristalle, Schmp. 165°C (Aceton); Subl. bei $130 - 140^\circ\text{C}$. – IR (KBr): 3030, 3000, 2950, 1455, 1288, 1117, 974, 930, 875, 787, 770, 698, 690, 551 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 360 MHz): $\delta = 3.63$ (br. s, 2H), 3.24–3.18 (m, 4H), 2.64 (m, 1H), 1.93 (m, 1H); ($[\text{D}_5]\text{Pyridin}/\text{D}_2\text{O}$ 1:1): s. Tab. 1. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 53.3$ (C-2(4)), $^1J = 178$ Hz), 52.9 (C-1(5), 178), 50.7 (C-7(9), 172), 28.3 (C-8, 134). – MS: $m/e = 140$ (M^+), 139, 123, 111, 97, 81, 71, 68.

$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_3$ (140.1) Ber. C 60.00 H 5.75 Gef. C 59.75 H 5.82

DL-(1 α ,3 α ,5 α ,6 β ,7 α ,8 α)-7-Brom-4,9-dioxatricyclo[6.1.0.0 3 .5]nonan-6-ol-acetat (12b): Wie bei **9** werden 910 mg (3.0 mmol) **11a** in 20 ml Tetrahydrofuran mit 165 mg (3.0 mmol) KOH/10 ml Methanol 30 min umgesetzt. Nach Absaugen und Einengen i. Vak. erhält man durch PSC (Kieselgel, CHCl_3 /Ethylacetat 1:1) zuerst ca. 400 mg **11a**, dann ca. 200 mg **9** und schließlich ca. 50 mg **12a**, das nach Acetylierung und Sublimation ($120^\circ\text{C}/15$ Torr) als **12b** in farblosen Kristallen, Schmp. 137°C , isoliert wird. – IR (KBr): 3010, 2970, 1737, 1370, 1264, 1230, 1211, 1029, 905, 471 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 360 MHz): $\delta = 5.59$ (dd, 6-H), 3.68 (dd, 7-H), 3.38–3.28 (m, 1-, 3-, 5-, 8-H), 2.90 (dt, 2 α -H*), 2.20 (s, CH_3), 1.60 (ddd, 2 β -H*); s. Schema 2. – MS: $m/e = 220/222$ ($\text{M}^+ - 42$ (Keten)), 175/177, 174/176, 141 (220 – Br).

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{BrO}_4$ (263.1) Ber. C 41.09 H 4.21 Br 30.37 Gef. C 40.88 H 4.42 Br 30.58

DL-(1 α ,2 α ,3 β ,5 α ,7 α)-2,5-Dibrom-3-hydroxy-8-oxabicyclo[5.1.0]octan-4-on (16): Nach Einengen der Mutterlauge von **11a** liegt ein laut DC und $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sehr komplexes Öl vor, aus welchem chromatographisch (Kieselgel, Benzol/Ethylacetat 1:1) vor restlichem **11a** (bis zu 500 mg) ca. 800 mg eines rasch kristallisierenden Öls eluiert werden: Schmp. $115 - 116^\circ\text{C}$; Subl.

bei 100 °C/10⁻² Torr. – IR (KBr): 3600–3200, 2940, 1725, 1278, 1080, 975, 916 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃, 180 MHz): δ = 4.80 (t, 3-H), 4.45 (dd, 5-H), 4.20 (ddd, 2-H), 3.65 (d, OH), 3.48 (t, 1-H), 3.40 (tdd, 7-H), 2.85 (dt, 6α-H*), 2.73 (ddd, 6β-H*); J_{1,2} = 3.7, J_{2,3} = 8, J_{3,OH} = 7, J_{5,6α} = 6.4**, J_{5,6β} = 11**, J_{6α,6β} = 15.5, J_{6α,7} = 6.4*, J_{6β,7} = 2.2*, J_{7,1} = 3.8, J_{7,2} = 1 Hz. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 199.1 (C-4), 73.6 (C-3), 56.7 (C-1), 54.0 (C-7), 52.6 (C-2), 41.9 (C-5), 30.2 (C-6). – MS: m/e = 219/221 (M⁺ – Br), 201/203 (M⁺ – Br, – H₂O), 173/175, 163/165.

C₇H₈Br₂O₃ (300.0) Ber. C 28.03 H 2.69 Br 53.28 Gef. C 28.03 H 2.45 Br 53.08

Pyrolyse von 9: 100 mg **9** werden aus einem mit einem Luftbad erwärmten Pyrex-Kolben sublimiert (100 °C/0.3 Torr), der Dampf wird durch ein von außen beheiztes (Heraeus, eingebaute Temperaturkontrolle; 500, 550, 570, 600 bzw. 660 °C) Quarzrohr geleitet. Die flüchtigen Produkte kondensieren in der mit flüssiger Luft gekühlten Vorlage, restliche Ausgangsverbindung (100, 56, 35, 20 bzw. 0%) (gewogen, ¹H-NMR) im Glasknie direkt hinter dem Ofen. Die Zusammensetzung des Pyrolysats der Kühlfalle wurde durch GC/MS und ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmt; für die 600 °C-Pyrolyse wurden Acrolein (ca. 30%), Keten (¹H-NMR, durch Abfangen mit Methanol, ca. 20%), Acetaldehyd (ca. 15%), Phenol (ca. 10%) und Furan (ca. 7%) identifiziert, daneben sehr wenig (<5%) einer mit **9** isomeren (C₇H₈O₃, MS) Komponente. Acrolein und Keten sind unter den gleichen Bedingungen stabil.

Pyrolyse von 22: Analog **9** wird **22**³⁵⁾ (100 mg) (20 °C/0.1 Torr/15 min) pyrolysiert (600 °C, praktisch vollständiger Umsatz). Das Pyrolysat enthält (¹H-NMR, 360 MHz) Acrolein, Acetaldehyd und Furan; u. a. im Bereich δ = 4.8–5.3 sind NMR-Signale ausgewiesen, die sich auch im Spektrum des 600 °C-Pyrolysats von **9** finden. Ansonsten bestehen weitgehende Unterschiede (z. B. kein Phenol) in der Zusammensetzung der Pyrolysate von **9** und **22**.

DL-(1α,2α,4α,5α,6β,8α)-5-Chlor-3,9-dioxatricyclo[6.1.0.0^{2,4}]nonan-6-ol-acetat (**31b**) und *DL*-(1α,2β,3α,5β,6α,7α)-3,6-Dichlor-8-oxabicyclo[5.1.0]octan-2,5-diol (**32a**): In die Lösung von 1.00 g (7.1 mmol) **9** in 150 ml CH₂Cl₂ wird bei Raumtemp. Ozon geleitet, bis DC-Kontrolle vollständigen Umsatz anzeigt. Nach Einengen wird an Kieselgel chromatographiert (Benzol/Ethylacetat 1:1). Zuerst eluiert man **32a** (aus Aceton/Chloroform 200 mg farblose Kristalle, 13%) dann ca. 700 mg eines komplexen Gemischs, aus dem nach Acetylierung und zweimaliger Chromatographie an Kieselgel (zuerst Benzol/Ethylacetat, dann Benzol) 130 mg (8%) **31b** isoliert werden.

31b: Farblose Kristalle, Schmp. 136–137 °C (Methanol). – IR (KBr): 3020, 3000, 2965, 1729, 1366, 1224, 1210, 1044, 1022, 1008, 805 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃, 180 MHz): δ = 5.21 (quint, 6-H), 4.57 (dd, 5-H), 3.43 (m, 2H), 3.32 (m, 2H), 2.36 (m, 7α-, 7β-H), 2.12 (s, CH₃); J_{4,5} = 6, J_{5,6} = 8.5, |J_{6,7α} + J_{6,7β}| = 9.5 Hz. – MS: m/e = 183 (M⁺ – Cl), 175/177, 141, 123, 95.

C₉H₁₁ClO₄ (218.7) Ber. C 49.44 H 5.07 Cl 16.21 Gef. C 49.45 H 5.09 Cl 16.29

32a: Aus Aceton/Chloroform (1:1) farblose Kristalle, Schmp. 139–140 °C (Subl. bei 90 °C/10⁻² Torr). – IR (KBr): 3600–3200, 2940, 1404, 1289, 1045, 1039, 850, 833, 819, 562 cm⁻¹. – ¹H-NMR ([D₃]Pyridin, 180 MHz): δ = 4.88 (dd, 2-H), 4.78 (td, 5-H), 4.65 (dd, 6-H), 4.40 (td, 3-H), 3.55 (m, 1-, 7-H), 2.85–2.55 m (4α-, 4β-H); J_{1,2} = 5, J_{2,3} = 8.5, J_{3,4α} = 8*, J_{3,4β} = 3*, J_{4α,5} = 6**, J_{4β,5} = 3**, J_{5,6} = 7, J_{6,7} = 2, J_{4α,4β} = 15 Hz. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 70.3 (C-2)*, 68.8 (C-5)*, 63.1, 59.5, 57.9, 49.3 (C-1, -3, -6, -7), 38.6 (C-4). – MS: m/e = 159/161 (M⁺ – Cl, – H₂O).

C₇H₁₀Cl₂O₃ (213.1) Ber. C 39.46 H 4.73 Cl 33.27 Gef. C 39.52 H 4.77 Cl 33.14

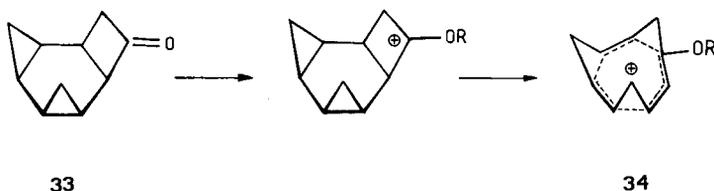
DL-(1α,2β,3α,5β,6α,7α)-3,6-Dichlor-8-oxabicyclo[5.1.0]octan-2,5-diol-diacetat (**32b**): Farblose Kristalle, Schmp. 146 °C (CHCl₃/CCl₄) (Subl. bei 120 °C/1 atm). – IR (KBr): 2985, 1744, 1732, 1364, 1238, 1035, 799 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃, 360 MHz): δ = 5.46 (dd, 2-H), 5.23 (m, 5-H), 4.48 (dd, 6-H), 4.32 (m, 3-H), 3.38 (dd, 7-H), 3.34 (dd, 1-H), 2.39 (m, 4α-, 4β-H), 2.17 (s,

CH₃), 2.13 (s, CH₃); $J_{1,2} = 2$, $J_{2,3} = 9$, $|J_{3,4\alpha} + J_{3,4\beta}| = 12$, $J_{5,6} = 6$, $|J_{4\alpha,5} + J_{4\beta,5}| = 10$, $J_{6,7} = 5$, $J_{1,7} = 4.5$ Hz. – MS: $m/e = 261/263$ (M⁺ – Cl), 254/256 (M⁺ – Keten), 219/221 (261 – Keten), 201/203, 159/161, 141/143.

C₁₁H₁₄Cl₂O₅ (297.1) Ber. C 44.47 H 4.75 Cl 23.86 Gef. C 44.42 H 4.76 Cl 23.62

- 1) Übersicht: H. Prinzbach, Homobenzenoid Transition States in $\sigma \rightarrow \pi$ -Isomerisation Reactions, ISNA III, San Francisco 1977.
- 2) J. Spanget-Larsen und R. Gleiter, Angew. Chem. **90**, 471 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 441 (1978).
- 3) H. Prinzbach und D. Stusche, Helv. Chim. Acta **54**, 755 (1971); P. Binger und J. McMeeking, Angew. Chem. **87**, 383 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 371 (1975); W. Spielmann, D. Kaufmann und A. de Meijere, ebenda **90**, 470 (1978); **17**, 440 (1978).
- 4) H. Prinzbach, H.-P. Schal, D. Hunkler und H. Fritz, Angew. Chem. **92**, 575 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 567 (1980); G. McMullen, G. Sedelmeier, R. Hildebrand, H. Fritz und H. Prinzbach, Tetrahedron Lett. **1979**, 3847; G. McMullen, M. Lutterbeck, H. Fritz, H. Prinzbach und C. Krüger, Isr. J. Chem., im Druck.
- 5) ^{5a}) H. Prinzbach, D. Stusche, J. Markert und H.-H. Limbach, Chem. Ber. **109**, 3505 (1976). – ^{5b}) H. Prinzbach und Ch. Rücker, Angew. Chem. **88**, 611 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 559 (1976).
- 6) S. Winstein, Q. Rev., Chem. Soc. **23**, 141 (1969).
- 7) Vgl. Lit. ⁹) in H. Prinzbach, K.-H. Müller, C. Kaiser und D. Hunkler, Tetrahedron Lett. **1980**, 3475.
- 8) H. Prinzbach, R. Schwesinger, M. Breuninger, B. Gallenkamp und D. Hunkler, Angew. Chem. **87**, 349 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 347 (1975); R. Schwesinger, M. Breuninger, B. Gallenkamp, K.-H. Müller, D. Hunkler und H. Prinzbach, Chem. Ber. **113**, 3127 (1980).
- 9) R. Schwesinger und H. Prinzbach, Angew. Chem. **87**, 625 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 630 (1975); R. Schwesinger, W. Fritsche und H. Prinzbach, Chem. Ber. **115**, 946 (1982).
- 10) W. Adam und M. Balci, J. Am. Chem. Soc. **102**, 1961 (1980); Angew. Chem. **92**, 54 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 48 (1980).
- 11) T. Sasaki, K. Kanematsu und Y. Yukimoto, J. Org. Chem. **39**, 455 (1974); B. Decock-Le Révérend und M. Durand, C. R. Acad. Sci., Ser. C **280**, 209 (1975); B. Decock-Le Révérend, M. Durand und R. Merenyi, Bull. Soc. Chim. Fr. **1978**, II-369.
- 12) M. R. Detty und L. A. Paquette, J. Am. Chem. Soc. **99**, 821 (1977).
- 13) H. Prinzbach, M. Klaus und W. Mayer, Angew. Chem. **81**, 902 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 883 (1969); A. de Meijere und L.-U. Meyer, Tetrahedron Lett. **1974**, 1849; A. de Meijere, D. Kaufmann und O. Schallner, ebenda **1974**, 3835; H. Prinzbach und Ch. Rücker, ebenda **1977**, 4195.
- 14) P. Schiess und M. Wisson, Helv. Chim. Acta **57**, 980 (1974).
- 15) R. Schwesinger, H. Fritz und H. Prinzbach, Chem. Ber. **112**, 3318 (1979).
- 16) A. Mori und H. Takeshita, Chem. Lett. **1978**, 395.
- 17) T. Asao, M. Yaqihara und Y. Kitahara, Bull. Chem. Soc. Jpn. **51**, 2131 (1978).
- 18) Y. Kishi, M. Aratani, H. Tanino, T. Fukuyama und T. Goto, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1972**, 64.
- 19) E. Vogel, H.-J. Altenbach und C.-D. Sommerfeld, Angew. Chem. **84**, 986 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 939 (1972).
- 20) R. Schwesinger und H. Prinzbach, Angew. Chem. **84**, 990 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 942 (1972); H.-J. Altenbach und E. Vogel, ebenda **84**, 985 (1972); **11**, 937 (1972).
- 21) W. Tochtermann, Fortschr. Chem. Forsch. **15**, 378 (1970); K. v. Bredow, H. Friebolin und S. Kabuß in G. Chiurdoglu, Conformational Analysis, S. 51, Academic Press, New York 1971; E. S. Glazer, R. Knorr, C. Ganter und J. D. Roberts, J. Am. Chem. Soc. **94**, 6026 (1972).

- 22) G. E. Heasley, V. L. Heasley, S. L. Manatt, H. A. Day, R. V. Hodges, P. A. Kroon, D. A. Redfield, T. L. Rold und D. E. Williamson, *J. Org. Chem.* **38**, 4109 (1973).
- 23) Ch. Rücker, Dissertation, Univ. Freiburg 1979.
- 24) J. A. Barltrop, A. C. Day und C. J. Samuel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 822.
- 25) M. Parilli, G. Barone, M. Adinolfi und L. Mangoni, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 207.
- 26) J.-L. Pierre, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1970**, 3116.
- 27) K. Tori, K. Kitahonoki, Y. Takano, H. Tanida und T. Tsuji, *Tetrahedron Lett.* **1964**, 559; M. Christl, *Chem. Ber.* **108**, 2781 (1975); vgl. G. W. Buchanan und C. Benezra, *Can. J. Chem.* **54**, 231 (1976); S. G. Davies und G. H. Whitham, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1975**, 861; D. Zimmermann, J. Reisse, J. Coste, F. Plénat und H. Christol, *Org. Magn. Reson.* **6**, 492 (1974).
- 28) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50137, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 29) W. Littke und U. Drück, *Angew. Chem.* **86**, 557 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 539 (1974); vgl. C. Kabuto, M. Yagihara, T. Asao und Y. Kitahara, *Angew. Chem.* **85**, 860 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 836 (1973); D. J. Brauer, C. Krüger und P. J. Roberts, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1976**, 532.
- 30) P. Coggon, A. T. McPhail und G. A. Sim, *J. Chem. Soc. B* **1969**, 534, und dort zit. Lit.
- 31) M. Traetteberg, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 4265 (1964); B. Nuber, W. Tochtermann und J. Weiss, *Chem. Ber.* **112**, 1316 (1979), und dort zit. Lit.
- 32) A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **68**, 441 (1964).
- 33) M. A. Robb, W. J. Haines und I. G. Csizmadia, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 42 (1973); J. Dale, *Tetrahedron* **30**, 1683 (1974); W. Bauer, J. Daub, G. Maas, M. Michna, K. M. Rapp und J. J. Stezowski, *Chem. Ber.* **115**, 99 (1982), und dort zit. Lit.
- 34) D. E. Penny, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1976**, 36.
- 35) V. Wessely, Dissertation, Univ. Freiburg i.Br. 1978; H. Prinzbach, V. Wessely und H. Fritz, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 2765.
- 36) W. Spielmann, H.-H. Fick, L.-U. Meyer und A. de Meijere, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 4057.
- 37) K.-H. Müller, M. Pillat, B. Zipperer und H. Prinzbach, in Vorbereitung.
- 38) M. C. Flowers, D. E. Penny und J.-C. Pommelet, *Int. J. Chem. Kinet.* **5**, 353 (1973); S. Braslavsky und J. Heicklen, *Chem. Rev.* **77**, 473 (1977).
- 39) P. Hildenbrand, G. Schröder und J. F. M. Oth, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 2001; R. B. Du Vernet, M. Glanzmann und G. Schröder, ebenda **1978**, 3071; L. A. Paquette, P. B. Lavrik und R. H. Summerville, *J. Org. Chem.* **42**, 2659 (1977); K. Ohkata und L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 1082 (1980), und dort zit. Lit. Auch der Versuch, durch Protonierung (Alkylierung) des hochgespannten tetracyclischen Ketons **33**⁴⁾ ein stabilisiertes Hydroxy(Alkoxy)-tris-homotropylum-Kation **34** nachweisen zu können, hat bislang kein eindeutiges Ergebnis erbracht (M. Maas, Dissertation, Univ. Freiburg 1982).



- 40) W. Grimme und W. v. E. Doering, *Chem. Ber.* **106**, 1765 (1973); K. Heger und W. Grimme, *Angew. Chem.* **88**, 62 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 53 (1976); L. A. Paquette und R. J. Haluska, *J. Org. Chem.* **35**, 132 (1970); *Chem. Commun.* **1968**, 1370; P. Schiess und P. Fünfschilling, *Helv. Chim. Acta* **59**, 1756 (1976).
- 41) P. Warner in *Topics in Nonbenzoid Aromatic Chemistry*, (T. Nozoe Ed.) Bd. II, S. 283, Hirokawa, Tokio 1977; L. A. Paquette, *Angew. Chem.* **90**, 114 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 106 (1978), und dort zit. Lit.
- 42) U. Drück und W. Littke, *Acta Crystallogr., Sect. B* **37**, 1417 (1981).
- 43) M. R. Detty und L. A. Paquette, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 347; J. Spanget-Larsen, R. Gleiter, M. R. Detty und L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 3005 (1978).
- 44) R. S. Boikess und S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 343 (1963).

- 45) *H. Itzel* und *H. Fischer*, *Helv. Chim. Acta* **59**, 880 (1976); *L. J. Altman* und *R. C. Baldwin*, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 981.
- 46) *W. C. Danen*, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 4835 (1972).
- 47) *C. Walling* und *P. S. Fredricks*, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 3326 (1962); *C. Walling* und *V. P. Kurkov*, ebenda **89**, 4895 (1967).
- 48) *K. Griesbaum*, *G. O. Lie* und *E. Raupp*, *Chem. Ber.* **114**, 3273 (1981); *C. Herzig* und *J. Gasteiger*, ebenda **114**, 2348 (1981), und dort zit. Lit.
- 49) *Z. Cohen*, *E. Keinan*, *Y. Mazur* und *T. H. Varkony*, *J. Org. Chem.* **40**, 2141 (1975).
- 50) *E. Proksch* und *A. de Meijere*, *Angew. Chem.* **88**, 802 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 761 (1976).
- 51) *K. Kieslich*, *Microbial Transformations of Non-Steroid Cyclic Compounds*, Thieme, Stuttgart 1976; *K. Kieslich*, *H. Wiegler* und *G.-A. Hoyer*, *Chem. Ber.* **112**, 979 (1979).
- 52) *W. Seppelt*, *H. Fritz*, *Ch. Rücker* und *H. Prinzbach*, *Angew. Chem.* **92**, 216 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 214 (1980), und dort zit. Lit.

[391/81]