

Die stereoselektive Bildung von Polycyclen durch intramolekulare Cycloaddition von Carbonyl-Yliden an cyclische C=C-Bindungen

Jürgen Brokatzky-Geiger und Wolfgang Eberbach*

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

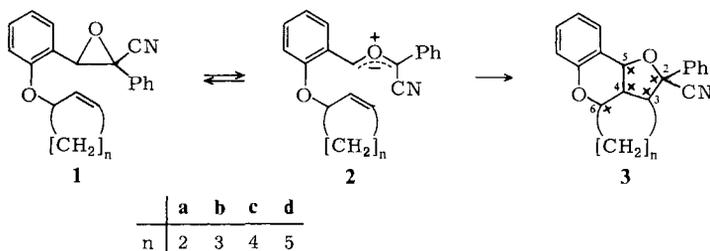
Eingegangen am 22. November 1982

Stereoselective Formation of Polycyclic Systems by Intramolecular Cycloaddition of Carbonyl Ylides to Cyclic C=C-Bonds

Intramolecular cycloadditions of carbonyl ylides **2**, generated by thermolysis of the ene-oxiranes **1**, are investigated with special regard to the stereochemical course of the reaction. On heating up to 180°C the expected transformations of **1a–d** take place leading predominantly to one cycloadduct in each case (structures **8–11**), accompanied by a minor isomer; the ratio being 3:1, 25:1, 10:1 and 2:1 for the reactions of **1a**, **1b**, **1c** and **1d**, respectively. In the case of **1a** two further products are formed to which the structures of **6** and **7** are tentatively ascribed. The rate increasing influence of the bridged ene-unit on the cyclisation step is explained in terms of entropic factors.

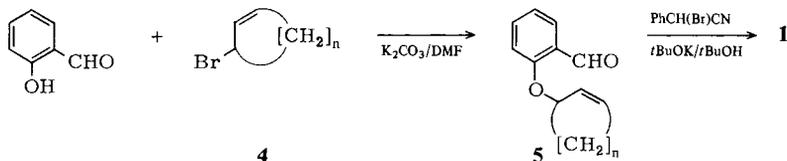
Reaktivitäts- und Selektivitätsphänomene bei 1,3-dipolaren Cycloadditionen werden heute für intermolekulare Reaktionen recht gut verstanden¹⁾. Weniger klar sind die Verhältnisse bei intramolekularem Verlauf, bei dem der Einfluß sterischer Faktoren auf die Energie der Orientierungskomplexe häufig nur schwer vorherzusagen ist. Dennoch beruht der präparative Nutzen dieser Reaktionen nicht nur auf der Bildung von zwei Ringsystemen (anelliert oder überbrückt), sondern auch auf einer in vielen Fällen überraschend hohen Stereoselektivität²⁾.

Im Zusammenhang mit unseren Arbeiten zur Synthese von neuartigen Hetero-Polycyclen³⁾ haben wir einige Cycloadditionsexperimente mit den aus En-Oxiranen des Typs **1** erzeugten Carbonyl-Yliden **2** durchgeführt.

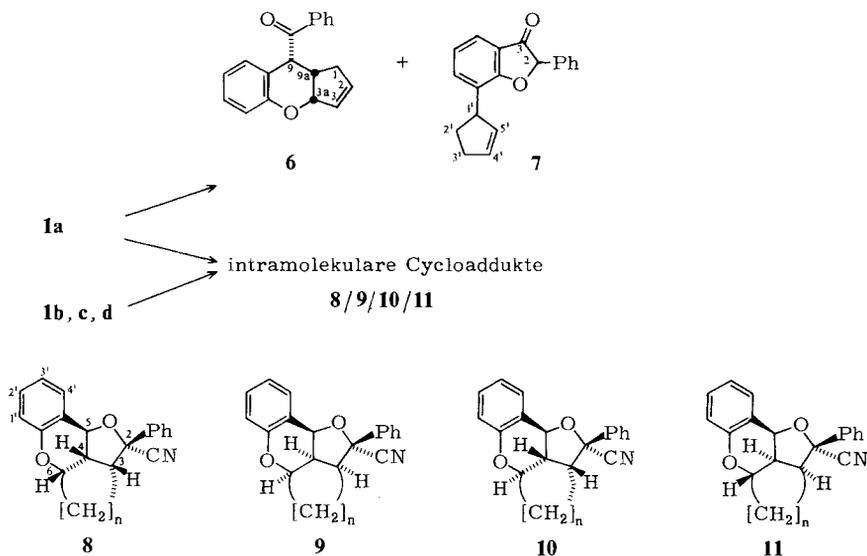


Die dabei zu erwartenden Produkte der Struktur **3** enthalten insgesamt fünf Chiralitätszentren, von denen jedoch jeweils zwei (nämlich C-2/C-5⁴⁾ und C-3/C-4) auf Grund der Stereochemie der Vorstufe **2** bereits konfigurativ festgelegt sind; d. h. die Anzahl theoretisch möglicher Enantiomerenpaare reduziert sich von sechzehn auf vier. Wir haben nun gefunden, daß von diesen Diastereomeren immer nur eines bevorzugt entsteht.

Die Synthese der Ausgangsverbindungen **1** gelingt problemlos durch *O*-Alkylierung von Salicylaldehyd mit den entsprechenden cyclischen Allylbromiden **4** und anschließende Darzens-Kondensation der Aldehyde **5** mit 2-Brom-2-phenylacetonitril ^{3a)}.



Erhitzt man eine Isooctan-Lösung der En-Oxirane **1a–d** auf 180 °C, so ist nach ca. 8 h mehr als 75% Umsatz erreicht (Tab. 1). Nach schichtchromatographischer Abtrennung der Edukte läßt sich jeweils eines der gebildeten intramolekularen Cycloaddukte durch Kristallisation rein isolieren (nur im Falle von **1c** war das in geringer Menge anfallende Isomere **8c** von **10c** nicht vollständig zu entfernen). Das Cyclopentyl-Derivat **1a** nahm bei diesen Untersuchungen insofern eine Sonderstellung ein, als neben den erwarteten Cyclisierungsprodukten zwei weitere Isomere auftreten, denen wir auf Grund der spektroskopischen Daten die Konstitutionen **6** und **7**) zugewiesen haben.



Tab. 1. Produktverteilung der aus **1a–d** gebildeten intramolekularen Cycloaddukte **8–11**^{a)}

En-Oxiran	Umsatz (%)	Ausb. (%)	8	Cycloaddukte ^{b)}		
				9	10	11
1a	92	43 ^{c)}	75	25	–	–
1b	85	95	96	–	4	–
1c	66	73	9	–	91	–
1d	75	67	–	–	34	66

^{a)} Reaktionsbedingungen: 180 °C/6 h (**1a**), 8 h (**1b–d**)/Isooctan. – ^{b)} Relativwerte in %. – ^{c)} Zusätzliche Bildung von **6** (7%) und **7** (25%).

Tab. 2. ¹H-NMR-Daten der intramolekularen Cycloaddukte **8** – **11**

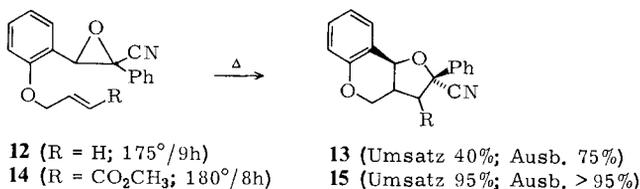
Addukt	δ-Werte ^{a)}						Ar-H	J _{3,4}	J _{4,5}	J _{4,6}
	3-H	4-H	5-H	6-H	-[CH ₂] _n -					
8a ^{b)}	2.92	2.48	4.89	4.82	2.43 – 2.64 (2H) 2.19 – 2.35 (2H)	6.95 (1'-H) 7.01 (3'-H) 7.18 – 7.62 (7H)	7	10.5	7	
9a ^{c)}	3.52	3.31	5.35	4.67	1.64/1.91 (je 1H) 1.21 – 1.50 (2H)	6.94 (1'-H) 7.00 (3'-H) 7.2 – 7.6 (7H)	8.5	7.5	7.0	
8b ^{b)}	2.67	2.33	5.25	4.55	2.57/2.23/2.00/ 1.94/1.58/1.33 (je 1H)	6.89 (1'-H) 7.00 (3'-H) 7.19 – 7.54 (7H)	6.5	11.7	6.8	
10b ^{c)}	2.90	3.39	5.50	4.39	0.77 – 2.28	d)	7.0	10.5	9.0	
8c ^{c)}	d)	d)	5.28	4.59	d)	d)	d)	10.5	5.0	
10c ^{c)}	1.76	2.57	5.19	4.52	1.14 – 2.56	6.87 (1'-H) 6.95 (3'-H) 7.18 – 7.62 (7H)	7.0	11.0	10.5	
10d ^{c)}	2.66	2.09	5.01	4.59	1.28 – 2.45	6.88 (1'-H) 6.98 (3'-H) 7.2 – 7.6 (7H)	8.0	11.1	11.0	
11d ^{c)}	3.27	2.88	5.22	3.98	0.8 – 2.2	6.88 (1'-H) 6.98 (3'-H) 7.17 – 7.56 (7H)	7.5	5.6	11.5	

a) Die Bezifferung (s. Formel **8**) entspricht nicht der korrekten Nomenklatur. – b) 360 MHz, CDCl₃. – c) 250 MHz, CDCl₃. – d) Signal verdeckt.

Die Konfigurationszuordnung der intramolekularen Cycloaddukte **8–11** basiert auf detaillierten, durch Entkopplungsexperimente ergänzten NMR-Untersuchungen (Tab. 2). Die relative Anordnung der Zentren C-3, C-4, C-5 und C-6 ergibt sich auf Grund des starren polycyclischen Systems zwingend aus den entsprechenden vicinalen Kopplungskonstanten: Bei *trans*-Anordnung werden Werte von 9.0–11.7 Hz gefunden, *cis*-ständige Kerne hingegen weisen Kopplungen zwischen 5.0 und 8.5 Hz auf. Die *cis*-Anordnung der beiden aromatischen Reste folgt einerseits aus dem Reaktionsmechanismus (bei conrotatorischer Öffnung von **1** entsteht das sterisch günstige *exo,exo*-Ylid **2**), und wird andererseits durch den Befund gestützt, daß die zu den Arylringen *cis*-ständigen Wasserstoffe an C-3/C-4 auf Grund des diamagnetischen Anisotropieeffektes bei bis zu 1.76 ppm höherem Feld absorbieren.

Die Anteile der intramolekularen Cyclisierungsprodukte **8–11** sind in Tab. 1 zusammengestellt: Während aus **1a** und **1b** jeweils ein Isomeres der Struktur **8** als Hauptprodukt entsteht, reagiert **1c** fast ausschließlich zu **10c** und das Cyclooctenyl-Derivat **1d** zumindest überwiegend zu **11d**. In allen Fällen wird also eine signifikante, in der Reihenfolge **1d** < **1a** < **1c** < **1b** zunehmende Stereoselektivität der intramolekularen Cycloaddukt-Bildung beobachtet. Eine befriedigende Erklärung für die unterschiedliche Bevorzugung der zu **8, 9, 10** bzw. **11** führenden Übergangszustände erscheint uns nicht möglich. Ganz offensichtlich spielen hier relativ kleine, am Modell nur schwer überschaubare Differenzen in den Orientierungskomplexen die entscheidende Rolle.

Neben der hohen Stereoselektivität der monomolekularen Cycloadditionen verdient auch die Reaktionsgeschwindigkeit besondere Erwähnung: Im Vergleich zu dem En-Oxiran **12** mit acyclischer Olefineinheit⁵⁾ erfolgen die Umwandlungen von **1b–d** (**1a** ist wegen der Konkurrenzreaktionen weniger gut zum Vergleich geeignet) ungefähr doppelt so schnell. Dieser Unterschied ist sicher nicht auf sterische oder elektronische Einflüsse zurückzuführen – beide Faktoren sollten eher im umgekehrten Sinne wirken –, sondern muß der positiveren Aktivierungsentropie des geschwindigkeitsbestimmenden Cyclisierungsschritts zugeschrieben werden. Es ist bemerkenswert, daß sogar das estersubstituierte Derivat **14** nur wenig schneller reagiert^{3c)}.



Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Schmp. (unkorr.): Apparat Tottoli (Fa. Büchi) und Monoskop IV (Fa. Bock). – IR-Spektren: Perkin Elmer PE 125, Perkin Elmer 457 Infracord. – UV-Spektren: Zeiss DMR 21. – Massenspektren: Atlas CH-4, Varian MAT SW 1-b. – ¹H-NMR-Spektren: Varian EM 390, Bruker WM 250, Bruker HX 360.

Allgemeine Synthesevorschrift für die Benzaldehyd **5**

Zu 13.8 g (0.1 mol) sehr fein pulverisiertem K₂CO₃ in 200 ml wasserfreiem Dimethylformamid gibt man 12.2 g (0.1 mol) Salicylaldehyd. Nach zweistündigem Rühren bei Raumtemp. tropft man langsam 0.1 mol des 3-Bromcycloalkens **4** zu. Man hydrolysiert nach 48 h mit 200 ml Wasser und extrahiert mit Ether. Die organische Phase wird mit 5proz. Natronlauge und anschließend mit

Wasser gewaschen. Nach Trocknen über MgSO_4 und Abziehen des Ethers wird der Rückstand destillativ aufgearbeitet.

2-(2-Cyclopenten-1-yloxy)benzaldehyd (5a): Ausb. 11.2 g (59%); Sdp. $110^\circ\text{C}/0.8$ Torr. – IR (CCl_4): 3060, 2920, 2850, 2760, 1680, 1595, 1475, 1450, 1390, 1360, 1280, 1230, 1190, 1160, 1100, 1030, 955, 750 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.8\text{--}2.8$ (m, 4-H, 5-H), 5.37 (m, 1-H), 5.93 und 6.13 (m, 2-H, 3-H), 6.8–7.9 (m, Ar-H), 10.45 (s, CHO).

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (188.2) Ber. C 76.57 H 6.43 Gef. C 76.85 H 6.30

*2-(2-Cyclohexen-1-yloxy)benzaldehyd (5b)*⁸⁾: Ausb. 8.25 g (41%); Sdp. $142^\circ\text{C}/0.2$ Torr. – IR (CCl_4): 3080, 3040, 2950, 2870, 1690, 1600, 1480, 1455, 1395, 1285, 1240, 1190, 1160, 1100, 1020, 950, 760 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.4\text{--}1.9$ (m, 4-H/5-H/6-H), 4.8 (m, 1-H), 5.7–6.0 (m, 2-H/3-H), 6.7–7.8 (m, Ar-H), 10.43 (s, CHO).

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (202.2) Ber. C 77.20 H 6.98 Gef. C 77.02 H 7.04

2-(2-Cyclohepten-1-yloxy)benzaldehyd (5c): Ausb. 14.2 g (66%); Sdp. $140^\circ\text{C}/0.1$ Torr. – IR (CCl_4): 3070, 2930, 2860, 1690, 1600, 1480, 1460, 1395, 1285, 1240, 1190, 1160, 1100, 1010, 830, 760 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.2\text{--}2.4$ (m, 4-H/5-H/6-H/7-H), 4.8–5.1 (m, 1-H), 5.7–6.1 (m, 2-H/3-H), 6.8–7.8 (m, Ar-H), 10.58 (s, CHO).

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (216.2) Ber. C 77.75 H 7.46 Gef. C 77.58 H 7.54

2-(2-Cycloocten-1-yloxy)benzaldehyd (5d): Ausb. 13.9 g (60%); Sdp. $153\text{--}155^\circ\text{C}/0.1$ Torr. – IR (CCl_4): 3070, 3030, 2930, 2860, 1690, 1600, 1480, 1460, 1395, 1285, 1240, 1190, 1160, 1100, 1020, 980, 835, 755, 715 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.2\text{--}2.5$ (m, 4-H/5-H/6-H/7-H/8-H), 5.0–5.3 (m, 1-H), 5.4–6.0 (m, 2-H/3-H), 6.8–7.9 (m, Ar-H), 10.58 (s, CHO).

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (230.2) Ber. C 78.23 H 7.88 Gef. C 78.11 H 8.04

Allgemeine Synthesevorschrift für die En-Oxirane 1

Zu der Lösung aus 0.03 mol 2-(2-Cycloalken-1-yloxy)benzaldehyd **5** und 5.88 g (0.03 mol) 2-Brom-2-phenylacetonitril in 100 ml wasserfreiem *tert*-Butylalkohol und 10 ml absol. Benzol tropft man unter Rühren eine Lösung von 3.36 g (0.03 mol) Kalium-*tert*-butylat in 60 ml *tert*-Butylalkohol. Nach dreitägigem Rühren bei Raumtemp. wird hydrolysiert und mit Ether extrahiert. Als Rückstand der mit Wasser gewaschenen und über MgSO_4 getrockneten organischen Phase hinterbleibt ein gelbes Öl, das säulenchromatographisch gereinigt wird (SiO_2 , Cyclohexan/Ether (10: 1)).

trans-3-[2-(2-Cyclopenten-1-yloxy)phenyl]-2-phenyl-2-oxirancarbnitril (1a): Ausb. 7.2 g (79%) Gemisch zweier Diastereomerer. – IR (CCl_4): 3060, 2930, 2860, 2240, 1600, 1490, 1450, 1365, 1285, 1235, 1160, 1100, 1030, 965, 875, 755, 695 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.78\text{--}1.98$ und $2.24\text{--}2.56$ (m, 4'-H/5'-H), 4.37 und 4.40 (s, 3-H), 5.36–5.42 (m, 1'-H), 5.84 bis 5.90 und 6.04–6.11 (m, 2'-H/3'-H), 6.99 (m, 1 Ar-H), 7.04 (m, 1 Ar-H), 7.31–7.56 (m, 7 Ar-H). – UV (EtOH): λ_{max} (ϵ) = 283 (4200), 277 (3900, sh), 265 nm (3900, sh).

$\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{NO}_2$ (303.4) Ber. C 79.18 H 5.65 N 4.62 Gef. C 79.26 H 5.56 N 4.40

trans-3-[2-(2-Cyclohexen-1-yloxy)phenyl]-2-phenyl-2-oxirancarbnitril (1b): Ausb. 6.3 g (66%) Gemisch zweier Diastereomerer. – IR (CCl_4): 3080, 3040, 2940, 2860, 2240, 1690, 1600, 1490, 1450, 1400, 1290, 1230, 1160, 1100, 950, 880 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.4\text{--}2.0$ (m, 4'-H/5'-H/6'-H), 4.43 und 4.45 (s, 3-H), 4.78–4.87 (m, 1'-H), 5.76–5.93 (m, 2'-H/3'-H), 6.9–7.6 (m, Ar-H). – UV (EtOH): λ_{max} (ϵ) = 283 (4100), 277 (3900, sh), 265 nm (2400, sh).

$\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{NO}_2$ (317.4) Ber. C 79.47 H 6.03 N 4.41 Gef. C 79.41 H 5.81 N 4.24

trans-3-[2-(2-Cyclohepten-1-yloxy)phenyl]-2-phenyl-2-oxirancarbnitril (**1c**): Ausb. 7.4 g (74%) Gemisch zweier Diastereomerer. – IR (CCl₄): 3070, 3040, 2930, 2240, 1600, 1590, 1490, 1450, 1285, 1235, 1160, 1100, 1010, 880, 780, 750, 690 cm⁻¹. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.22–1.39 und 1.50–2.22 (m, 4'-H/5'-H/6'-H/7'-H), 4.41 und 4.43 (s, 3-H), 4.88–4.98 (m, 1'-H), 5.67–5.87 (m, 2'-H/3'-H), 6.87 (m, 1 Ar-H), 7.00 (m, 1 Ar-H), 7.25–7.56 (m, 7 Ar-H). – UV (EtOH): λ_{max} (ε) = 283 (3900), 277 (3800, sh), 265 nm (2400, sh).

C₂₂H₂₁NO₂ (331.4) Ber. C 79.73 H 6.39 N 4.23 Gef. C 79.60 H 6.30 N 4.03

trans-3-[2-(2-Cycloocten-1-yloxy)phenyl]-2-phenyl-2-oxirancarbnitril (**1d**): Ausb. 8.1 g (78%) Gemisch zweier Diastereomerer. – IR (CCl₄): 3060, 3020, 2920, 2850, 2240, 1600, 1590, 1490, 1450, 1400, 1305, 1285, 1230, 1160, 1100, 1020, 970, 875, 750, 690 cm⁻¹. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.34–2.34 (m, 4'-H/5'-H/6'-H/7'-H/8'-H), 4.42 (s, 3-H), 5.06–5.20 (m, 1'-H), 5.39–5.80 (m, 2'-H/3'-H), 6.89 (m, 1 Ar-H), 7.00 (m, 1 Ar-H), 7.25–7.60 (m, 7 Ar-H). – UV (EtOH): λ_{max} (ε) = 283 (4500), 277 (4300, sh), 265 nm (2400, sh).

C₂₃H₂₃NO₂ (345.4) Ber. C 79.97 H 6.71 N 4.06 Gef. C 79.73 H 6.75 N 3.88

Thermolysen

Thermolyse von 1a: 240 mg (0.79 mmol) **1a** werden in 20 ml Isooctan 6 h im geschlossenen Rohr auf 180°C erhitzt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. arbeitet man schichtchromatographisch auf (SiO₂, Cyclohexan/Ether (5:1)). Fraktion 1 (R_F 0.6): 20 mg eines 8:1-Gemisches von **1a** und dessen Ringisomeren. Fraktion 2 (R_F 0.4): 15 mg (7%) (*3αα,9α,9αα*)-9-Benzoyl-1,3a,9,9a-tetrahydrocyclopenta[b][1]benzopyran (**6**). Fraktion 3 (R_F 0.3): 50 mg (25%) 2-Phenyl-7-(2-cyclopenten-1-yl)benzo[b]furan-3(2H)-on (**7**). Fraktion 4 (R_F 0.1): 95 mg (43%) (*2α,3α,3αα,4α,9bβ*)-2,3,3a,9b-Tetrahydro-2-phenyl-3,4-ethano-4H-furo[3,2-c][1]benzopyran-2-carbonitril (**8a**) und das entsprechende Isomere **9a** im Verhältnis 3:1. Durch fraktionierende Kristallisation aus Methanol erhält man reines **8a**.

6: Schmp. 106–107°C (Methanol). – IR (KBr): 3060, 2920, 1680, 1595, 1580, 1485, 1450, 1225, 1170, 1010, 980, 750, 725, 690, 640 cm⁻¹. – MS: *m/e* = 276 (M⁺, 74%), 258 (5), 181 (7), 171 (100), 152 (33), 143 (68), 128 (49), 122 (19), 115 (20), 105 (98), 77 (82). – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 2.18 (m, 1B-H), 2.68 (m, 1A-H), 3.33 (m, 9a-H), 4.57 (d, 9-H), 5.38 (ddd, 3a-H), 5.91–6.00 (m, 2-H/3-H), 6.78–7.62 (m, 7 Ar-H), 8.00 (m, 1 Ar-H); J_{2,3a} = 1.8, J_{3,3a} = 2.0, J_{3a,9a} = 8.0, J_{9,9a} = 6.2, J_{1A,9a} = 4.5, J_{1B,9a} = 8.0, J_{1A,1B} = 17.2, J_{1A,2} = 1.6, J_{1B,2} = 1.6, J_{2,3} = 5.0 Hz.

C₁₉H₁₆O₂ (276.3) Ber. C 82.58 H 5.84 Gef. C 82.58 H 5.46

7: IR (CCl₄): 3070, 2920, 2840, 1820, 1680, 1625, 1450, 1090, 1050, 910 cm⁻¹. – MS: *m/e* = 276 (M⁺, 100%), 248 (64), 237 (12), 220 (13), 170 (11), 158 (14), 141 (11), 115 (15), 105 (16), 91 (16), 77 (14). – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.81 und 2.38–2.65 (jeweils m, 2'-H/3'-H), 4.29 (m, 1'-H), 4.96 (s, 2-H), 5.85 und 6.07 (jeweils m, 4'-H/5'-H), 7.0–7.5 (m, 8 Ar-H).

C₁₉H₁₆O₂ (276.3) Ber. C 82.58 H 5.84 Gef. C 81.90 H 5.59

8a: Schmp. 111–112°C (Methanol). – IR (KBr): 3070, 2920, 2850, 1680, 1600, 1585, 1490, 1450, 1230, 1220, 1175, 1015, 985, 915, 755, 725, 690 cm⁻¹. – UV (EtOH): λ_{max} (ε) = 275 (2300), 258 (900, sh), 252 nm (540, sh). – ¹H-NMR: Tab. 2.

C₂₀H₁₇NO₂ (303.4) Ber. C 79.18 H 5.65 N 4.62 Gef. C 79.32 H 5.53 N 4.45

9a: ¹H-NMR: Tab. 2.

Thermolyse von 1b: Die Lösung aus 300 mg (0.95 mmol) **1b** in 20 ml reinem Brombenzol wird 8 h im geschlossenen Rohr auf 180°C erhitzt. Nach schichtchromatographischer Auftrennung des Rohprodukts (SiO₂, Cyclohexan/Ether (5:1)) erhält man ein 25:1-Gemisch von

(2 α ,3 α ,3 $\alpha\alpha$,4 α ,9 $\beta\beta$)-2,3,3 α ,9 β -Tetrahydro-2-phenyl-3,4-propano-4H-furo[3,2-c][1]benzopyran-2-carbonitril (**8b**) und des (2 α ,3 α ,3 $\alpha\alpha$,4 β ..)-Isomeren **10b**, Ausb. 270 mg (90%). Durch Kristallisation aus Methanol erhält man reines **8b**; Schmp. 185–186°C. – IR (KBr): 3060, 2950, 2880, 2250, 1610, 1580, 1485, 1460, 1450, 1375, 1230, 1205, 1110, 1040, 980, 890, 755, 710 cm⁻¹. – UV (EtOH): λ_{\max} (ϵ) = 274 (2100), 258 (910, sh), 252 nm (540, sh). – MS: m/e = 317 (M⁺, 100%), 196 (63), 186 (31), 169 (27), 157 (44), 147 (33), 131 (13), 121 (19), 118 (44), 116 (69), 105 (13), 91 (23), 79 (27). – ¹H-NMR: Tab. 2.

C₂₁H₁₉NO₂ (317.4) Ber. C 79.47 H 6.03 N 4.41 Gef. C 79.22 H 5.98 N 4.32

10b: ¹H-NMR: Tab. 2.

Thermolyse von 1c: Die Lösung aus 500 mg (1.5 mmol) **1c** in 30 ml Isooctan wird 8 h im geschlossenen Rohr auf 180°C erhitzt. Bei der schichtchromatographischen Aufarbeitung (SiO₂, Cyclohexan/Ether (5:1)) isoliert man 170 mg (34%) eines 7:1-Gemisches von **1c** und dessen Ringisomeren sowie in einer weiteren Fraktion 240 mg (73%, bezogen auf Umsatz) von (2 α ,3 α ,3 $\alpha\alpha$,4 β ,9 $\beta\beta$)-2,3,3 α ,9 β -Tetrahydro-2-phenyl-3,4-butano-4H-furo[3,2-c][1]benzopyran-2-carbonitril (**10c**) und des (2 α ,3 α ,3 $\alpha\alpha$,4 α ..)-Isomeren **8c** im Verhältnis 10:1. – ¹H-NMR-Daten von **10c** und **8c** s. Tab. 2. Für das kristalline Gemisch ergab die Elementaranalyse korrekte Werte.

Thermolyse von 1d: Die Lösung aus 400 mg (1.2 mmol) **1d** in 25 ml Isooctan wird 8 h im geschlossenen Rohr auf 180°C erhitzt. Die schichtchromatographische Auftrennung des Rohprodukts (SiO₂, Hexan/Ether (1:1)) liefert 100 mg eines 6:1-Gemisches von **1d** und dessen Ringisomeren sowie 200 mg (67%, bezogen auf Umsatz) von (2 α ,3 β ,3 $\alpha\beta$,4 α ,9 $\beta\beta$)-2,3,3 α ,9 β -Tetrahydro-2-phenyl-3,4-pentano-4H-furo[3,2-c][1]benzopyran-2-carbonitril (**11d**) und des (2 α ,3 α ,3 $\alpha\alpha$,4 β ..)-Isomeren **10d** im Verhältnis 2:1. Durch fraktionierende Kristallisation aus Methanol erhält man reines **10d**; Schmp. 217–218°C. – IR (KBr): 2940, 2870, 1610, 1580, 1485, 1460, 1245, 1215, 1120, 1010, 985, 970, 760, 705 cm⁻¹. – UV (EtOH): λ_{\max} (ϵ) = 283 (2200), 276 (2500), 269 (1800, sh), 258 (820, sh), 252 nm (500, sh). – ¹H-NMR: Tab. 2.

C₂₃H₂₃NO₂ (345.4) Ber. C 79.97 H 6.71 N 4.06 Gef. C 79.66 H 6.46 N 3.90

¹H-NMR-Daten von **11d**: Tab. 2.

- 1) R. Huisgen, J. Org. Chem. **33**, 2291 (1968); **41**, 403 (1976); I. Fleming, Frontier Orbitals and Organic Chemistry, Wiley, London 1976; K. N. Houk in Pericyclic Reactions, Vol. II, S. 181, Academic Press, New York 1977; R. Sustmann, Pure Appl. Chem. **40**, 569 (1974).
- 2) A. Padwa, Angew. Chem. **88**, 131 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 123 (1976); W. Oppolzer, Angew. Chem. **89**, 10 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 10 (1977).
- 3) ^{3a)} J. Brokatzky-Geiger, Dissertation, Univ. Freiburg 1982. – ^{3b)} J. Brokatzky und W. Eberbach, Chem. Ber. **114**, 384 (1981). – ^{3c)} J. Brokatzky und W. Eberbach, Tetrahedron Lett. **1980**, 4909. – ^{3d)} J. Brokatzky-Geiger und W. Eberbach, Tetrahedron Lett. **1982**, 4665.
- 4) Die conrotatorische Öffnung des Oxiranrings von **1** zu dem sterisch günstigen Carbonylylid **2**, in dem die sperrigen aromatischen Reste in *exo*-Position angeordnet sind, konnte in analogen Fällen durch intermolekulare Abfangreaktionen sichergestellt werden^{5,6)}.
- 5) W. Eberbach, J. Brokatzky und H. Fritz, Angew. Chem. **92**, 48 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 47 (1980).
- 6) J. Brokatzky-Geiger und W. Eberbach, Heterocycles **16**, 1907 (1981).
- 7) Während sich die Entstehung von **7** plausibel über die Schritte: Claisen-Umlagerung/nucleophile Öffnung des Epoxidrings durch die OH-Funktion/HCN-Eliminierung deuten läßt, wird die Bildung von **6** wahrscheinlich durch eine H⁺-katalysierte C/O-Spaltung des Oxirans eingeleitet, an die sich die Cyclisierung, HCN-Abspaltung und H-Verschiebung anschließen^{3a)}.
- 8) W. Oppolzer, Tetrahedron Lett. **1970**, 3091; W. Oppolzer und K. Keller, ebenda **1970**, 1117.

[350/82]