

## Intramolekulare Cycloadditionen mit Carbonyl-Yliden: Von Oxiranen zu großen Ringen<sup>1)</sup>

Jürgen Brokatzky-Geiger und Wolfgang Eberbach\*

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Freiburg,  
Albertstr. 21, D-7800 Freiburg

Eingegangen am 19. August 1983

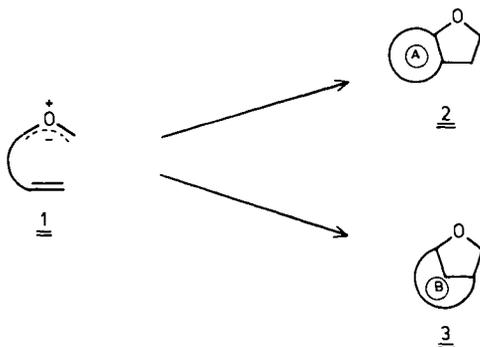
Am Beispiel der aus den Oxiranvorstufen **4**–**10** durch Erhitzen zugänglichen Carbonyl-Ylide werden erstmals intramolekulare Cycloadditionsreaktionen dieser 1,3-Dipol-Klasse systematisch untersucht. Obwohl mit Ausnahme von **4e** und **6a** in allen Fällen die Bildung der entsprechenden anellierten und/oder überbrückten Tetrahydrofuran-Derivate (**32**–**34**, **44**–**46**, **50**–**63**) nachgewiesen wird, hängen die Bildungsgeschwindigkeit und die Ausbeute der Cycloaddukte ganz entscheidend von der dipolarophilen Qualität der Olefin-Komponente ab: Während nicht-aktivierte C=C-Bindungen diese Cycloadditionen nur langsam und bei relativ geringer Entfernung zu der Dipol-Einheit eingehen (maximale Größe des durch „Einschnürung“ entstandenen zweiten Ringes: 9gliedrig), reagieren En-Oxirane mit elektronenarmen Doppelbindungen deutlich schneller und – im Gegensatz zu bisher bekannten Cycloadditionen anderer 1,3-Dipole – auch noch bei großem Abstand der  $\pi$ -Zentren. Auf diese Weise ist es gelungen, Makrocyclen mit bis zu 34 Ringgliedern herzustellen. Die zumeist hohe Regio- und Stereoselektivität bei den intramolekularen Cycloadditionen wird vor allem auf sterische Faktoren zurückgeführt.

### Intramolecular Cycloadditions with Carbonyl Ylides: From Oxiranes to Large Ring Systems<sup>1)</sup>

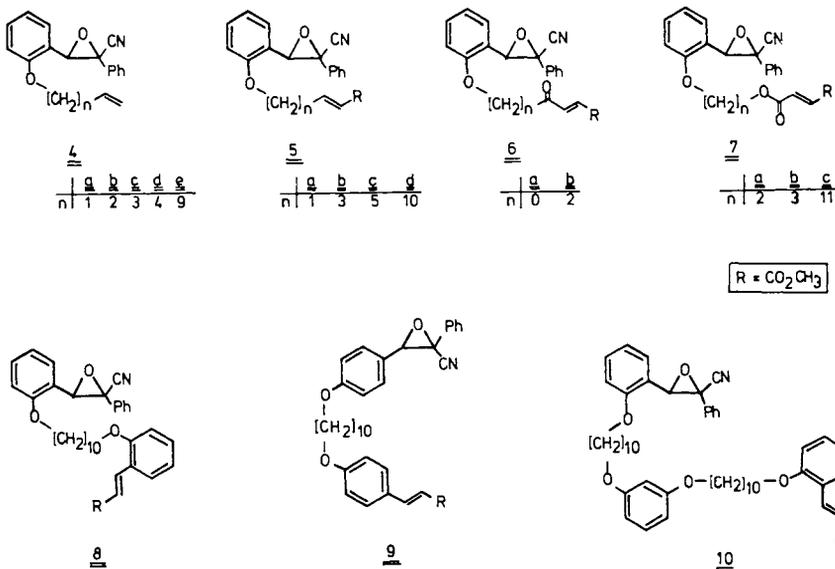
Within the classes of 1,3-dipoles intramolecular cycloaddition reactions with carbonyl ylides, accessible by heating of the oxirane precursors **4**–**10**, are studied for the first time in a systematic manner. Although the formation of the corresponding fused and/or bridged tetrahydrofuran derivatives (**32**–**34**, **44**–**46**, **50**–**63**) has been established in all cases with the exception of **4e** and **6a**, the rate of formation as well as the yield of the cycloadducts depend strongly on the dipolarophilicity of the olefinic component: Whereas non-activated C=C bonds undergo the cycloaddition step slowly and only when being arranged in a relatively close position to the dipole unit (the maximum size of the second ring, formed by “tying”: 9-membered), ene-oxiranes with an electron deficient double bond are reacting much faster and (in contrast to cycloadditions so far known for other 1,3-dipoles) also at a large distance between the  $\pi$ -centers. In this way macrocycles with up to 34 ring members have been obtained. The high regio- and stereoselectivity observed in most cases of the cycloadditions is explained mainly by steric factors.

Intramolekulare Cycloadditionen nehmen in der modernen Synthesechemie einen wichtigen Platz ein. Obwohl in jüngster Zeit verstärkt auch photoinduzierte Varianten, wie z. B. (2 + 2)-Cycloadditionen<sup>2)</sup> oder *meta*-Additionen von Olefinen an Benzol-Derivate<sup>3)</sup>, zum Aufbau komplizierter polycyclischer Systeme Anwendung finden, kommt hierbei Diels-Alder-Reaktionen<sup>4)</sup> und 1,3-dipolaren Cycloadditionen<sup>5)</sup> immer noch die weitaus größte Bedeutung zu<sup>6)</sup>. Für die letz-

tere Methode, die sich inzwischen als elegante Alternative zur Synthese von Heterocyclen vielfach bewährt hat, waren bis vor kurzem Carbonyl-Ylide als dipolare Komponente (abgesehen von dem Spezialfall der Cyclisierung von 2-Oxapentadienyl<sup>7)</sup>- und 2-Oxaheptatrienyl-Dipolen<sup>8)</sup> zu Dihydrofuranen bzw. Dihydrooxepinen) überraschenderweise noch nicht eingesetzt worden. Wir haben deshalb entsprechende Untersuchungen begonnen mit dem Ziel, das präparative Potential dieser Ylide bei intramolekularen Cycloadditionen abzustecken. Neben Problemen der Reaktivität und Stereo- bzw. Regioelektivität war die Frage von Interesse, bis zu welcher Größe die auf diese Weise neben der Tetrahydrofuran-Einheit entstehenden Ringsysteme noch erhalten werden können (vgl. die Ringe **A** und **B** in den Formeln 2/3). Systematische Untersuchungen dieser Art liegen bislang weder für Diels-Alder- noch für 1,3-dipolare Cycloadditionen vor; in den meisten bekannten Fällen ist **A**/**B** ein fünf-, sechs- oder siebengliedriger Ring<sup>4,5)</sup>.



Für die Erzeugung von Carbonyl-Yliden stehen mehrere Möglichkeiten zur Verfügung: Die thermische<sup>9)</sup> oder photochemische C/C-Ringspaltung von Oxiranen<sup>10)</sup>, die Abspaltung von N<sub>2</sub> aus Oxadiazolinen<sup>11)</sup>, von CO<sub>2</sub> aus Dioxolanonen<sup>12)</sup> bzw. von CO aus 3-Oxetanonen<sup>13)</sup> sowie die

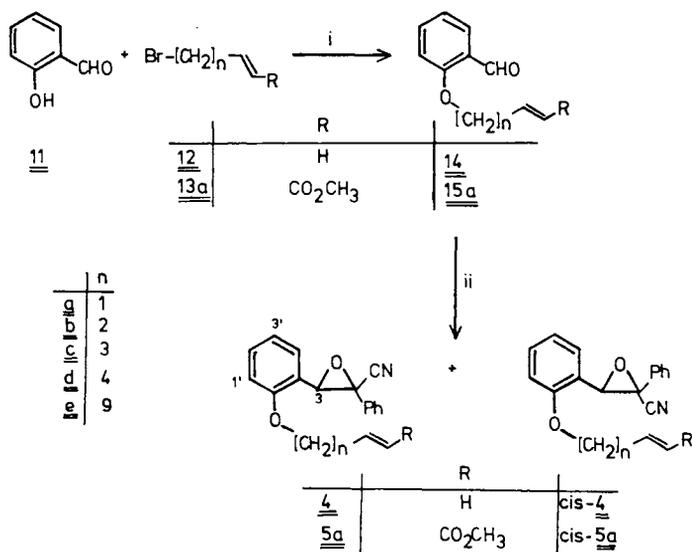


Addition von Carbenen an Carbonylverbindungen<sup>14,15</sup>. Wir haben für unsere Untersuchungen die thermische Variante der ersten Methode gewählt<sup>9</sup>) und als Ausgangsverbindungen die Oxiran-Derivate **4–10** eingesetzt<sup>16</sup>), in denen der En-Teil über eine *ortho*- bzw. *para*-verknüpfte Kette unterschiedlicher Länge am Arylsubstituenten angeordnet ist. Die zusätzlichen Phenyl- und Cyangruppen am Epoxidring haben vor allem den Zweck, die Carbonyl-Ylid-Bildung gegenüber C/O-Ringöffnungsreaktionen zu begünstigen.

### Synthese der Ausgangsverbindungen **4–10**<sup>20</sup>)

Als Schlüsselsubstanz für alle Synthesen (mit Ausnahme der von **9**) fungierte Salicylaldehyd (**11**), der auf zumeist konventionellen Wegen in die gewünschten En-Oxirane übergeführt wurde.

Die Derivate **4** erhielt man durch Darzens-Kondensation der aus **11** und den bekannten Alkenylbromiden **12** zugänglichen Etheraldehyde **14** mit 2-Brom-2-phenylacetonitril<sup>21</sup>). Geringe Mengen an den *cis*-Isomeren *cis*-**4**<sup>20</sup>) lassen sich bei der Kristallisation aus Methanol problemlos abtrennen.

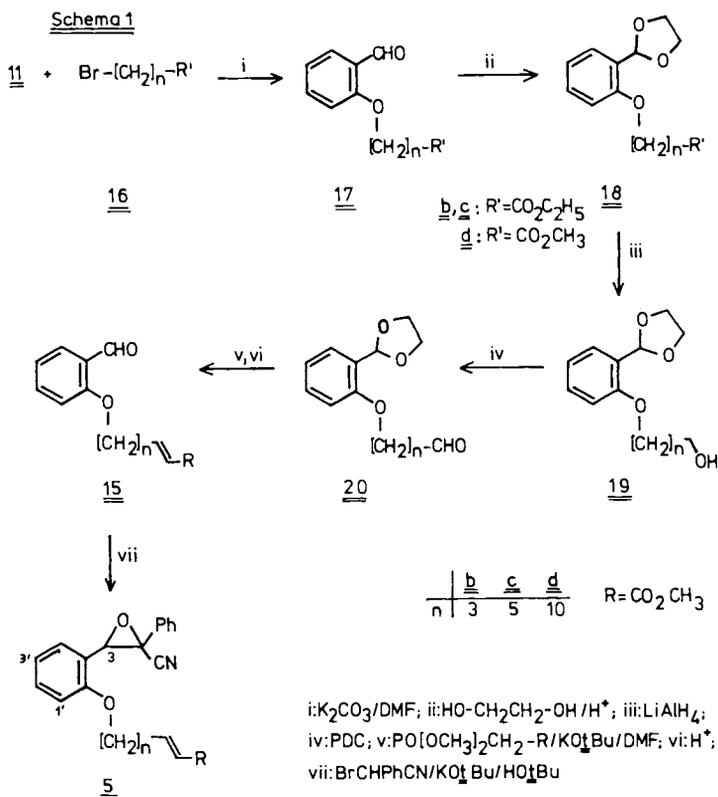


i: NaOH/EtOH (für **12**),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  / DMF (für **13a**); ii:  $\text{BrCHPhCN}/\text{KOtBu}/\text{HOtBu}$

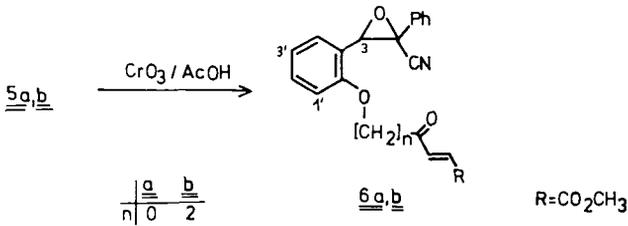
Auf ganz analoge Weise wird das Ester-Derivat **5a** gewonnen; an Stelle von **12** ist lediglich der Bromcrotonester **13a** einzusetzen. Allerdings ist für den Erfolg der Alkylierungsreaktion die Art des Lösungsmittels und der Base von wesentlicher Bedeutung; die Darstellung von **15a** ist nur in dem System  $\text{K}_2\text{CO}_3$ /DMF gelungen.

Zur Synthese der Homologen **5b–d** wurde die in Schema 1 skizzierte sechsstufige Reaktionsfolge gewählt. Bis zu den Aldehyden **20** verlaufen alle Schritte problemlos mit guten bis sehr guten Ausbeuten. Bei der anschließenden Wittig-Horner-Reaktion traten insofern Schwierigkeiten auf, als unter den üblichen, von uns routinemäßig angewandten Bedingungen ( $\text{NaH}/\text{Benzol}$ ) nicht nur die Carbonylgruppe, sondern auch

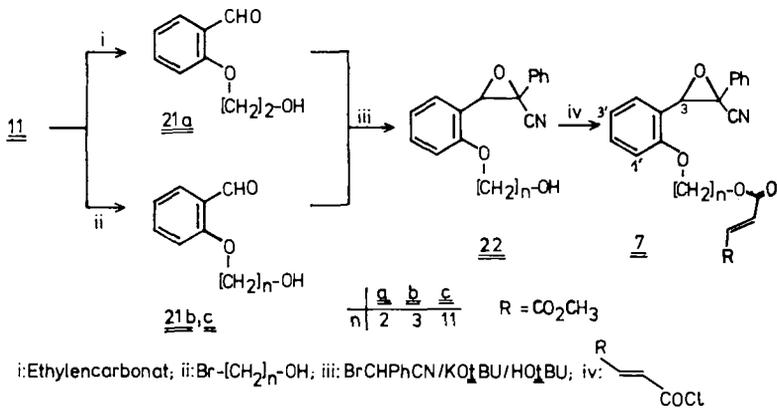
der Acetalkohlenstoff olefiniert wird und das Diolefin dann neben nicht umgesetztem Ausgangsprodukt als Hauptkomponente anfällt. Im gewünschten Sinne verläuft die Umsetzung indes beim Arbeiten in Dimethylformamid mit Kalium-*tert*-butylat als Base und unter inverser Reaktionsführung, d. h. unter Zutropfen des Wittig-Horner-Reagenz zu der vorgelegten Aldehydlösung. Die nach Hydrolyse anfallenden Aldehydester **15** werden durch Glycidesterkondensation mit 2-Brom-2-phenylacetonitril in die gewünschten En-Oxirane **5b-d** übergeführt. Auch in diesem Falle lassen sich die in geringer Menge gebildeten *cis*-Isomeren *cis*-**5** bei der Kristallisation bzw. Chromatographie sauber abtrennen. Mit Ausnahme des Derivats **5d** sind alle Verbindungen kristallin, wobei der Schmp. zu den höheren Homologen stetig absinkt (**5a**: 92°C, **5b**: 63–64°C, **5c**: 36–37°C, **5d**: Öl).



Die Synthese der beiden Oxirane **6a, b** mit doppelt aktivierter En-Einheit ist nach einem kürzlich publizierten Verfahren durch Allyl-Oxidation der Crotonester **5a, b** mit Chromtrioxid in Eisessig durchgeführt worden<sup>22)</sup>. Obwohl die Ausbeuten mit ca. 30% nicht sonderlich gut sind und auch durch Variation der Bedingungen nicht verbessert werden konnten, haben wir keine anderen Alternativen erprobt, da **5a, b** in ausreichender Menge zur Verfügung stand.



Zur Darstellung der Epoxid-Derivate **7a–c** haben wir die aus den Vorstufen **21** erhältlichen Alkohole **22** mit Fumarsäurechlorid-monomethylester umgesetzt. Die Aldehyde **21** waren ihrerseits durch *O*-Alkylierung von Salicylaldehyd (**11**) zugänglich; allerdings mußte in der **a**-Reihe entgegen einer Literaturangabe<sup>23</sup>) anstelle von 2-Bromethanol (wegen rascher intramolekularer HBr-Eliminierung) Ethylencarbonat als Reagenz verwendet werden<sup>24</sup>).



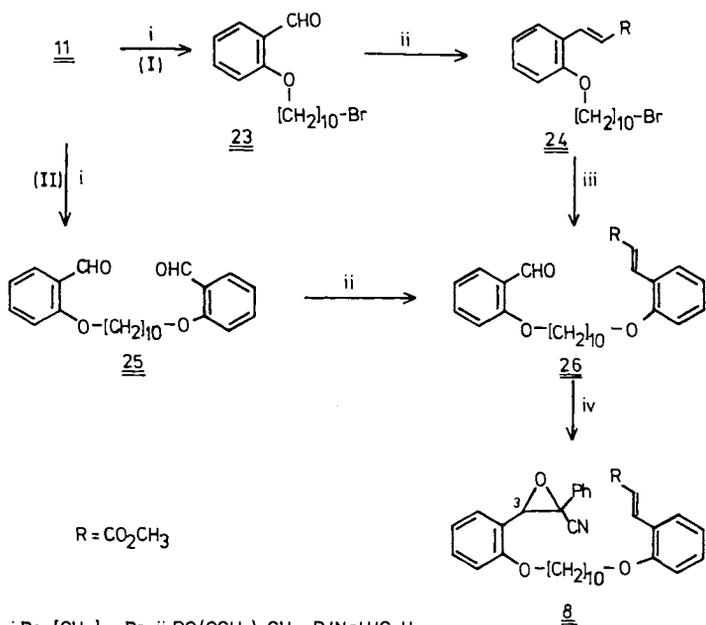
In enger Analogie zu den besprochenen Synthesewegen wurde das En-Oxiran **8** über den Aldehyd **26** durch Darzens-Kondensation synthetisiert. Obwohl als Zugang zu **26** die in Schema 2 wiedergegebene Route II kürzer ist und auch mit höherer Ausbeute verläuft (73%) als Route I (33%), ist die letztere dann vorzuziehen, wenn besonders reines Produkt erhalten werden soll. Im Falle der Olefinierung des Dialdehyds **25**<sup>25</sup>) entsteht nämlich auch unter sorgfältig abgestimmten Bedingungen stets ein Gemisch von **25** und den Mono- und Diolefinierungsverbindungen, dessen chromatographische Auftrennung äußerst verlustreich ist.

Für die Synthese von **9** bot sich der literaturbekannte, aus *p*-Hydroxybenzaldehyd zugängliche Dialdehyd **27**<sup>26</sup>) als Zwischenprodukt an. Durch Olefinierung zu **28** und anschließende Darzens-Kondensation läßt sich das gewünschte En-Oxiran mit knapp 60% Gesamtausbeute als farblose Kristalle gewinnen.

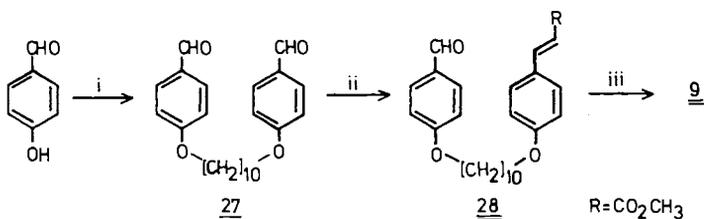
Besondere Schwierigkeiten ergaben sich allerdings durch die Schwerlöslichkeit der Reaktionsprodukte. Bei der Wittig-Horner-Reaktion mußte deshalb das Monoolefin **28** von ebenfalls entstandenem Diolefin durch Auswaschen mit Aceton abgetrennt werden. Für die Darstellung des Oxirans **9** konnte *tert*-Butylalkohol als Lösungsmittel we-

gen der geringen Löslichkeit von **28** nicht verwendet werden; in einem Gemisch *tert*-Butylalkohol/Benzol war andererseits der Anteil an dem *cis*-Oxiran *cis*-**9** deutlich höher.

Schema 2

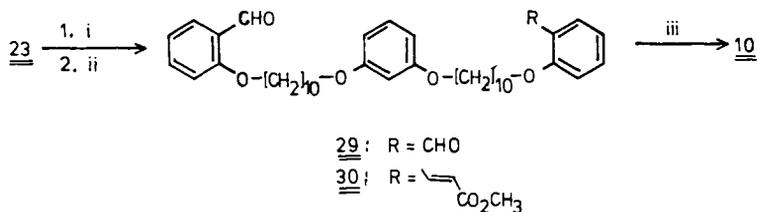


i:  $\text{Br}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{Br}$ ; ii:  $\text{PO}(\text{OCH}_3)_2\text{CH}_2-\text{R}/\text{NaH}/\text{C}_6\text{H}_6$ ;  
 iii:  $\text{11}/\text{K}_2\text{CO}_3/\text{DMF}$ ; iv:  $\text{BrCHPhCN}/\text{KOtBu}/\text{HOtBu}$



i:  $\text{Br}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{Br}$ ; ii:  $\text{PO}(\text{OCH}_3)_2\text{CH}_2-\text{R}/\text{NaH}/\text{C}_6\text{H}_6$ ; iii:  $\text{BrCHPhCN}/\text{KOtBu}/\text{HOtBu}/\text{C}_6\text{H}_6$

Das Edukt mit der längsten Kette zwischen Oxiran- und En-Einheit (**10**) ist über die Sequenz **23** → **29** → **30** erhältlich: Doppelte Veretherung von Resorcin mit dem Bromid **23** bei 60°C führt zu dem symmetrischen Dialdehyd **29**, der nach Monoolefinierung und anschließender Glycidestersynthese die gewünschte Verbindung **10** liefert. Die Reindarstellung von **10** hat sich ebenso wie die der Vorstufen als äußerst schwierig erwiesen. Erst nach mehrfachen verlustreichen Chromatographieoperationen konnten einigermaßen einheitliche Proben erhalten werden.

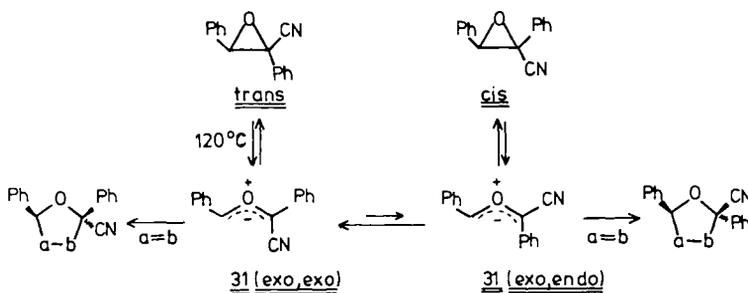


i: Resorcin; ii:  $\text{PO}(\text{OCH}_3)_2\text{CH}_2\text{-CO}_2\text{CH}_3/\text{NaH}/\text{C}_6\text{H}_6$ ; iii:  $\text{BrCHPhCN}/\text{KOtBu}/\text{HOTBu}$

Die Strukturzuordnung der En-Oxirane **4** – **10** basiert auf den üblichen, im experimentellen Teil aufgeführten analytischen Daten. Zur Festlegung der Konfiguration des Heterodreirings lassen sich die  $^1\text{H}$ -chemischen Verschiebungen des Epoxid-Protons heranziehen: Auf Grund des bekannten diamagnetischen Anisotropieeffektes des Phenylrings<sup>27,28)</sup> absorbieren *cis*-vicinale Kerne bei 0.3 – 0.4 ppm höherem Feld (vgl. dazu die Tab. 4 – 6 im exp. Teil).

### Intramolekulare Cycloadditionen

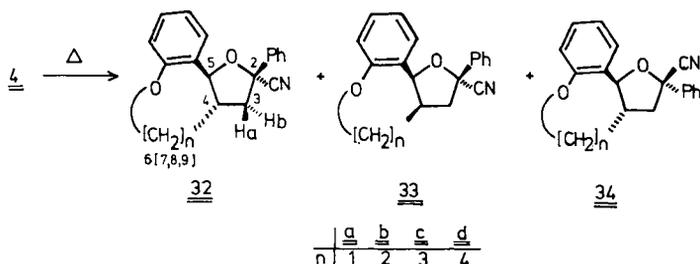
Aus detaillierten Versuchen mit *trans*-Cyanstilbenoxid ist bekannt, daß die C/C-Ringöffnung zum Carbonyl-Ylid bei ca. 120 °C stattfindet<sup>9a)</sup>. Wie intermolekulare Abfangexperimente zeigten, ist der primär entstandene *exo,exo*-Dipol **31** unter diesen Bedingungen konfigurationsstabil und geht erst bei ca. 160 °C partiell in das energetisch ungünstigere *exo,endo*-Isomere über.



Das ähnliche Substitutionsmuster im Heteroring der En-Oxirane **4** – **10** läßt erwarten, daß für die geplanten intramolekularen Cycloadditionen ebenfalls eine Mindesttemperatur von 120 °C erforderlich sein wird. Ob und inwieweit dieser Wert überschritten werden muß, sollte dann ausschließlich von der relativen Geschwindigkeit der eigentlichen 1,3-dipolaren Addition des intermediär gebildeten Carbonyl-Ylids abhängen.

Unsere Untersuchungen mit den Derivaten **4** haben gezeigt, daß eine derartige Reaktion in der Tat nur bei deutlich höherer Temperatur zu beobachten ist. Beim Erhitzen des En-Oxirans **4a** in Brombenzol oder Isooctan z. B. findet eine Umwandlung erst oberhalb von 170 °C statt: Nach 9 h bei 175 °C (40% Umsatz) haben sich die beiden Cycloaddukte **32a** und **33a** gebildet, die bei der schichtchromatographischen Aufarbeitung als kristallines 2:1-Gemisch anfallen. In der Fraktion des zurückgewonnenen Ausgangsoxirans **4a** befindet sich in geringer Menge das *cis*-Epoxid *cis*-**4a**; eine entspre-

chende geometrische Isomerisierung beobachtet man auch bei den thermischen Reaktionen der höheren Homologen. Unter analogen Bedingungen reagiert **4b** – mit vergleichbarer Geschwindigkeit – nur zu einem Diastereomeren, nämlich **32b**.



Tab. 1. Intramolekulare Cycloaddukte der En-Oxirane **4**

En-Oxiran	Reaktionsbedingungen <sup>a)</sup> Temp./Zeit	Umsatz (%)	Ausbeute <sup>b)</sup> (%)	Produktverteilung <sup>c)</sup>		
				32	33	34
<b>4a</b>	175 °C/8 h	40	75	66	34	–
<b>4b</b>	175 °C/8 h	30	66	100	–	–
<b>4c</b>	240 °C/8 h	60	21	88	1	11
<b>4d</b>	240 °C/8 h	63	11	86	1	13
<b>4e</b>	240 °C/10 h	–	–	–	–	–

<sup>a)</sup> Thermolysen in Isooctan. – <sup>b)</sup> Umsatzbezogen. – <sup>c)</sup> Relativwerte in %.

Für die beiden En-Oxirane **4c/4d** lassen sich intramolekulare Cycloadditionsverbindungen erst bei deutlich höherer Temperatur nachweisen. Allerdings verläuft die Reaktion selbst bei 240 °C nur langsam und mit zunehmend schlechterer Ausbeute; bei einem Umsatz von ca. 60% (nach 8 h) werden nach chromatographischer Aufarbeitung nur 21 bzw. 11% eines Gemisches erhalten, das jeweils aus den drei isomeren Addukten **32**, **33** und **34** im Verhältnis 88:1:11 bzw. 86:1:13 besteht (vgl. Tab. 1). Angesichts dieser Resultate war es nicht verwunderlich, daß das höchste Homologe in dieser Reihe (**4e**) eine entsprechende Reaktion auch bei 240 °C nicht mehr eingeht.

Die konfigurative Zuordnung in den intramolekularen Cycloaddukten **32**–**34** ergibt sich zweifelsfrei aus den <sup>1</sup>H-NMR-Daten, deren Analyse im Falle von Gemischspektren stets durch detaillierte Entkopplungsexperimente abgesichert wurde (vgl. Tab. 7). Die Festlegung der relativen Anordnung der Substituenten im Fünfring basiert im wesentlichen auf den folgenden Kriterien:

1) Durch die Überbrückung der 4,5-Position wird die Flexibilität des Tetrahydrofuran-Gerüsts so weit eingeschränkt, daß eine zuverlässige Unterscheidung der Stereochemie an diesen Zentren an Hand der Kopplungskonstanten  $J_{4,5}$  möglich ist: Während *trans*-ständige Wasserstoffe mit ca. 10–11 Hz gekoppelt sind, werden bei *cis*-Stellung Werte von 6–8 Hz registriert. Diese Beträge entsprechen den am Modell abgeschätzten Torsionswinkeln und sind auch im Einklang mit den Ergebnissen bei ähnlichen Verbindungen<sup>29)</sup>. Daß in der Reihe der *trans*-verknüpften Addukte eine kontinuierliche Abnahme der Kopplungskonstanten beobachtet wird, ist auf die zunehmende Beweglichkeit der anellierten Ringsysteme zurückzuführen.

2) Mit einer Ausnahme (**33a**) sind auch die Kopplungskonstanten zwischen 3-H und 4-H bei *trans*-Anordnung deutlich größer als bei *cis*-Geometrie.

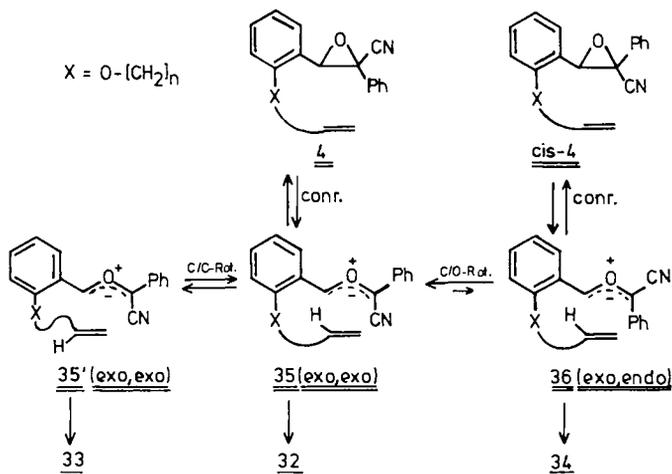
3) Zu dem 2-Phenyl- bzw. 5-Arylring *cis*-ständige Wasserstoffe absorbieren stets bei höherem Feld als der geminale Partner (0.1 – 1.0 ppm). Dieser – gut bekannte<sup>30</sup> – abschirmende Effekt von aromatischen Ringen in Fünfringsystemen ist auch noch in größerer Entfernung nachweisbar.

4) Auf Grund der fehlenden Abschirmung durch die von C-4 zum Arylring ausgehende  $\sigma$ -Bindung absorbiert 5-H in den Verbindungen **33** bei deutlich tieferem Feld als in den Stereoisomeren **32**. Die Differenz beträgt 0.3 – 0.6 ppm und liegt damit in der gleichen Größenordnung wie bei analogen Systemen<sup>31</sup>.

Die Ergebnisse mit **4** zeigen, daß bei der Bildung der Cycloaddukte **32** – **34** der Cycloadditionsschritt trotz des entropischen Vorteils der Intramolekularität geschwindigkeitsbestimmend ist und vor allem bei den Derivaten **c** und **d** eine beträchtliche Aktivierungsbarriere besitzt. Aus stereochemischer Sicht bemerkenswert ist der Befund, daß in allen Fällen das Isomere **32** mit *trans*-Anellierung des Tetrahydrofuranrings ganz überwiegend gebildet wird. Diese Geometrie liegt auch in der Struktur **34** vor, in der Aryl- und Phenylreste *trans*-konfiguriert sind.

Es ist plausibel, als einleitenden Schritt der thermischen Reaktionen die konrotatorische C/C-Spaltung des Oxiranrings zu Carbonyl-Yliden des Typs **35** anzunehmen<sup>9a,32</sup>. Die 1,3-Dipole entstehen dabei in der energetisch günstigen *exo,exo*-Anordnung, aus der anschließend die Addition an die C=C-Bindung erfolgen kann (Schema 3). Erst bei Temperaturen oberhalb von 200 °C wird die Reaktion insofern weniger selektiv, als dann auch das C/O-rotamere *exo,endo*-Ylid **36** zur Produktbildung beiträgt<sup>33</sup>.

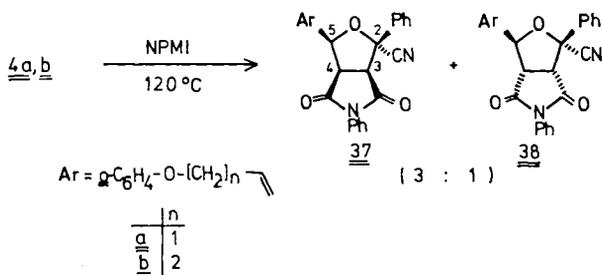
Schema 3



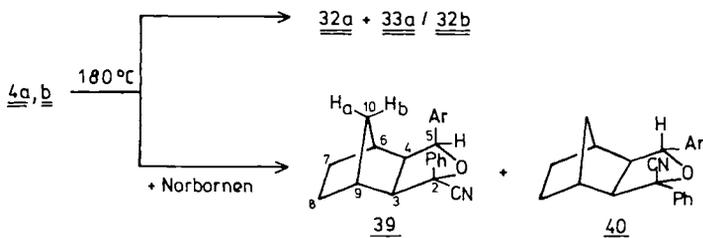
Für die Stereochemie der intramolekularen Additionsreaktionen spielt die relative Anordnung von Dipol- und Olefin-Einheit natürlich ebenfalls eine Rolle; offensichtlich ist hierbei die – auch dem Intermediär **36** entsprechende – Geometrie von **35** günstiger als die von **35'**.

Obwohl es uns mit den Edukten **4c** und **4d** als Ausgangsverbindungen erstmals gelungen ist, durch intramolekulare 1,3-dipolare Cycloaddition an nichtaktivierte C=C-Bindungen zu Ringen mit mehr als sieben Gliedern zu gelangen, sind die Ausbeuten an diesen Produkten recht unbefriedigend. Es schien deshalb notwendig, durch intermolekulare Konkurrenzexperimente die Bedeutung des Entropie-Faktors etwas genauer zu bestimmen. Entsprechende Untersuchungen wurden mit den beiden En-Oxiranen **4a**, **b** sowie mit *N*-Phenylmaleinimid (NPMI) und Norbornen als externen Dipolarophilen durchgeführt.

Erhitzt man Brombenzollösungen von **4a/4b** in Gegenwart eines fünffachen Überschusses an NPMI auf 120 °C, so ist nach 14 h vollständiger Umsatz erreicht. Als einzige Reaktionsprodukte isoliert man mit 80–90% Ausbeute die diastereomeren 1:1-Cycloaddukte **37** und **38** im Verhältnis 3:1. Für die Bildung von intramolekularen Abfangprodukten wie **32** und **33** wurden keine Hinweise erhalten.



Mit Norbornen als elektronenreicherem, d. h. weniger reaktivem Dipolarophil<sup>34)</sup> wird erst bei ca. 180 °C eine genügend rasche Umsetzung beobachtet. Bei Verwendung eines fünffachen Überschusses an dem bicyclischen Olefin<sup>35)</sup> erhält man nach 12 h ein Reaktionsgemisch, das sich schichtchromatographisch jeweils in inter- und intramolekulare Cycloaddukte enthaltende Fraktionen auftrennen läßt: **4a** liefert unter diesen Bedingungen neben 20% der Isomeren **32a/33a** zwei weitere Verbindungen (zusammen ca. 12%), denen die Struktur der Tricyclen **39a** und **40a** zukommt (Verhältnis 3:1); **4b** hat sich entsprechend zu **32b** (10%) und **39b/40b** (36%) umgesetzt. Führt man die Reaktion von **4a** und **4b** jedoch in Norbornen als Lösungsmittel durch, so lassen sich ausschließlich die intermolekularen Cycloaddukte **39** und **40** nachweisen.



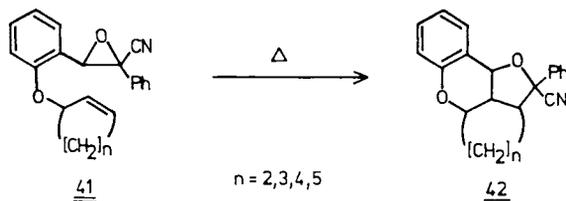
Die Konfigurationszuordnung der NPMI-Addukte **37/38** wurde an Hand der <sup>1</sup>H-NMR-Daten vorgenommen, wobei vor allem der durch *cis*-vicinale Arylringe bewirkten Hochfeldverschiebung

auf die Wasserstoffe an C-3 und C-4 Bedeutung zukommt ( $\Delta\delta$  ca. 0.1–0.2 ppm, vgl. Tab. 8). Die im Verhältnis 3:1 bevorzugte Bildung der *endo*-Addukte **37** gegenüber den Stereoisomeren **38** ist typisch für 1,3-dipolare Additionen und läßt sich auf sekundäre Orbitaleffekte zurückführen<sup>36)</sup>.

Zusammensetzung und Molmasse der intermolekularen 1:1-Addukte **39** und **40** sind durch Elementaranalyse und Massenspektrum belegt; Konstitution und Konfiguration ergeben sich aus den Hochfeld-<sup>1</sup>H-NMR-Spektren (Tab. 8). Hinsichtlich der stereochemischen Details lassen sich für die Tricyclen die folgenden Zuordnungen treffen: 1) Die *exo*-Addition des 1,3-Dipols an die Norbornen-Doppelbindung (ein auch in analogen Fällen stets beobachteter Reaktionsmodus)<sup>35)</sup> läßt sich zweifelsfrei an der fehlenden Kopplungsbeziehung zwischen 3- und 9-H bzw. 4- und 6-H erkennen. 2) Die auf Grund der *exo,exo*-Geometrie der Carbonyl-Ylid-Vorstufe zu erwartende *cis*-Anordnung der C-2- und C-5-Arylgruppen wird bestätigt durch die in **39** und **40** jeweils sehr ähnliche Absorptionslage der Brückenkopfprotonen 6-H/9-H; dabei ist die ca. 1 ppm betragende Hochfeldverschiebung im Falle von **39** auf den diamagnetischen Anisotropieeffekt der Arylringe zurückzuführen. 3) Im Einklang mit dem magnetischen Einfluß der aromatischen Ringe ist auch der Befund, daß das Signal des Brückenprotons 10-H<sub>b</sub> in **39** gegenüber **40** um ca. 1.7 ppm nach höherem Feld verschoben ist, die Ringwasserstoffe 3-H/4-H hingegen im Isomeren **40** stärker abgeschirmt sind ( $\Delta\delta = 0.5 - 0.6$  ppm)<sup>37)</sup>.

Als Ergebnis der bimolekularen Abfangreaktionen ist zu konstatieren, daß die intramolekulare Cycloaddition sogar in Gegenwart des relativ elektronenreichen Norbornens nicht konkurrieren kann; d. h. offensichtlich reicht in diesen Fällen der Entropievorteil nicht aus, um sterisch ungünstige Faktoren zu kompensieren.

Daß das Ausmaß der Entropieänderung bei Cycloadditionen durchaus schon durch kleinere strukturelle Modifikationen verändert werden kann, hatten unsere Ergebnisse mit Derivaten des Typs **41** ergeben<sup>39)</sup>: Diese Verbindungen gehen die Bildung der Addukte **42** schon bei deutlich niedrigeren Temperaturen und in höherer Ausbeute ein als das entsprechende En-Oxiran mit acyclischer Olefin-Einheit (**4a**).

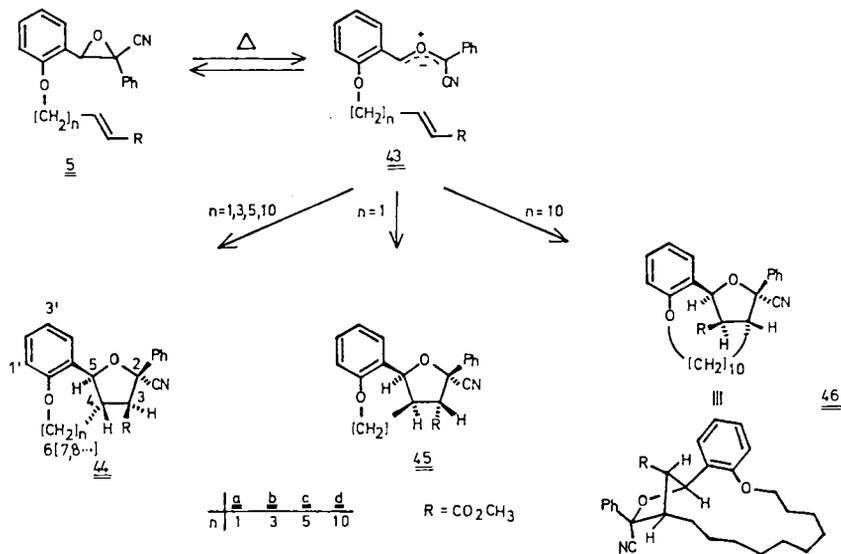


Eine andere, noch effizientere Möglichkeit der Begünstigung intramolekularer Cycloadditionen besteht in der Verwendung von Systemen mit möglichst elektronenarmen C=C-Komponenten<sup>40)</sup>. Als Vertreter dieses Typs haben wir die Reaktionen der mono- bzw. bis-aktivierten En-Oxirane **5**–**10** untersucht.

Im Vergleich zu den Derivaten **4** reagieren die estersubstituierten Ausgangsepoxyde **5** in der Tat nicht nur deutlich rascher sondern auch mit erheblich höherer Ausbeute zu intramolekularen Cycloaddukten. Obwohl die Reaktionstemperatur erwartungsgemäß mit zunehmender Kettenlänge von ca. 170 auf 230–240 °C gesteigert werden muß, beträgt der Oligo- und Polymerenanteil für die beiden höchsten Homologen **5c/5d** lediglich ca. 25%; nur **5b** liefert mehr als 40% höhermolekulares Material (Tab. 2).

Während als Reaktionsprodukte für **5a** die beiden Tetrahydrofuran-Derivate **44a** und **45a** im Verhältnis 8:1 erhalten werden, verläuft die Umwandlung von **5b** und **5c**

stereochemisch einheitlich zu den intramolekularen Cycloaddukten **44b/44c**. Im Gegensatz zu diesen Ergebnissen ist das *trans*-anellierte Addukt **44d** bei der Thermolyse des höchsten Homologen in dieser Reihe (**5d**) nur Nebenprodukt; als Hauptkomponente im Verhältnis 10:1 wird eine Verbindung gebildet, die als „inside-outside“-Bicyclus<sup>41)</sup> **46d** identifiziert wurde.



Tab. 2. Intramolekulare Cycloaddukte der En-Oxirane **5**

En-Oxiran	Reaktionsbedingungen <sup>a)</sup> Temp./Zeit	Umsatz (%)	Ausbeute <sup>b)</sup> (%)	Produktverteilung <sup>c)</sup>		
				<b>44</b>	<b>45</b>	<b>46</b>
<b>5a</b>	170°C/5 h	72	97	89	11	—
<b>5b</b>	215°C/7 h	58	57	100	—	—
<b>5c</b>	240°C/8 h	55	73	100	—	—
<b>5d</b>	230°C/10.5 h	40	75	9	—	91

a) Thermolyse in Isooctan. — b) Umsatzbezogen. — c) Relativwerte in %.

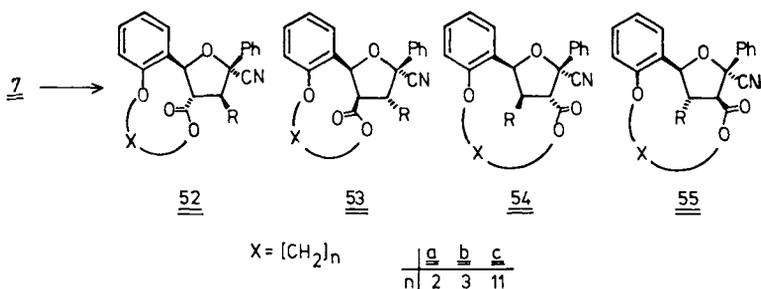
Die Strukturzuordnung der Cycloaddukte **44–46** beruht auf den folgenden Kriterien: 1) Die *trans*-Beziehung von 3-H und 4-H folgt aus der Geometrie der C=C-Bindung in **5**. 2) Die relative Anordnung der Estergruppe in den Fünfringen läßt sich eindeutig aus den <sup>1</sup>H-NMR-Daten ableiten (Tab. 9): Bei *cis*-vicinaler Stellung zu einem aromatischen Ring erfahren die Signale der Methoxyprotonen eine Hochfeldverschiebung von ca. 0.6–0.7 ppm<sup>30)</sup>; ein solcher Effekt wird bei **44a–d** und **46d**, nicht aber bei **45a** beobachtet. 3) Eine ebenfalls diamagnetische, im Betrag etwas kleinere Verschiebung erfahren auch alle Wasserstoffe in *cis*-Stellung zu Arylresten. 4) Die von **44** und **45** abweichende Konstitution des Cycloaddukts **46d** ergibt sich vor allem aus dem Befund, daß im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum das bei tiefstem Feld absorbierende Ringproton (5-H) mit einem Wasserstoff gekoppelt ist, der nur noch mit *einem* weiteren Kern, nicht aber zusätzlich mit den beiden  $\alpha$ -Methylenprotonen der Etherkette aufgespalten ist.



schon bei 120°C zu einem 2:1-Gemisch von zwei zu **6b** isomeren Verbindungen um. Dem in geringerer Menge gebildeten Produkt konnte auf Grund der spektroskopischen Daten zweifelsfrei die Struktur des Achtring-Derivats **50** zugewiesen werden. Noch keine eindeutige Klarheit besteht indes über die Konstitution des Hauptproduktes, das wahrscheinlich in einer Mehrstufenreaktion aus **50** entstanden ist; obwohl die Formel **51** in allen Details der <sup>1</sup>H-NMR-Analyse entspricht, muß dieser Vorschlag noch als vorläufig gelten.

Daß **6a** im Gegensatz zu **6b** thermisch nicht zu einem intramolekularen Cycloaddukt reagiert, ist auf eine besonders ungünstige sterische Situation im aktivierten Komplex zurückzuführen; damit wird einmal mehr – auch im Vergleich zu der relativ glatten Umwandlung **4a** → **32a/33a** – die Bedeutung geometrischer Faktoren bei solchen monomolekularen Reaktionen unterstrichen.

In dieser Hinsicht günstigere Verhältnisse liegen in den En-Oxirane **7** vor, bei denen – ähnlich wie in **6b** – die doppelt aktivierte C=C-Bindung über eine genügend flexible Kette mit dem Oxiran-Teil verbunden ist. Von besonderem Interesse war hierbei das Verhalten des Derivats **7c**, welches bei einer Cycloaddition einen 18- oder 19gliedrigen Ring bilden müßte.



Tab. 3. Intramolekulare Cycloaddukte der En-Oxirane **7**

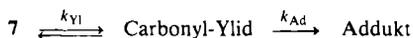
En-Oxiran	Reaktionsbedingungen <sup>a)</sup> Temp./Zeit	Umsatz (%)	Ausb. <sup>b)</sup> (%)	52	Produktverteilung <sup>c,d)</sup>		
					53	54	55
<b>7a</b>	160°C/4 h	100	94	100	–	–	–
<b>7b</b>	170°C/4 h	95	51	88	12	–	–
<b>7b</b>	240°C/1 h	100	95	93	7	–	–
<b>7c</b>	140°C/8 h	80	31	9	–	55	36
<b>7c</b>	240°C/1 h	100	73	12	–	67	21

<sup>a)</sup> Thermolyse in Isooctan. – <sup>b)</sup> Umsatzbezogen. – <sup>c)</sup> Relativwerte in %. – <sup>d)</sup> Neben **52** – **55** werden vor allem bei den 240°C-Thermolysen geringe Anteile (1 – 5%) anderer Isomere sowie Fragmentierungsprodukte gebildet.

Obwohl zwischen den Verbindungen **7a**, **7b** und **7c** deutliche Reaktivitätsunterschiede bestehen, wandeln sich alle drei Homologe überraschend einheitlich in intramolekulare Cycloaddukte um. In allen Beispielen läßt sich eine Reaktion sogar schon zwi-

schen 140 und 160 °C beobachten, allerdings ist dieser Temperaturbereich nur im Falle von **7a** optimal, für **7b** und **7c** ist die Ausbeute an den gewünschten Addukten bei ca. 240 °C erheblich höher (vgl. Tab. 3).

Diese Beobachtung belegt sehr schön die Annahme, daß nicht die Bildung der Carbonyl-Ylid-Zwischenstufen geschwindigkeitsbestimmend ist sondern die eigentliche 1,3-dipolare Cycloaddition. Mit zunehmender Kettenlänge wird der Schritt jedoch auf Grund der ungünstigeren Entropie-Verhältnisse langsamer, so daß im unteren Temperaturbereich alternative Reaktionen (z. B. unter Bildung von Oligo- und Polymeren) eine sehr viel stärkere Konkurrenz sind ( $k_{Ad} < k_{Yl}$ ).

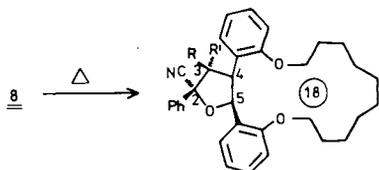


In Analogie zu den Befunden mit **5a** – **d** gehen die niederen Homologen von **7** (**a** und **b**) ausschließlich „parallele“ Addition zu **52/53** ein, während **7c** ganz überwiegend zu den überbrückten Bicyclen **54/55** reagiert. Hierbei ist es auffallend, daß das Verhältnis von **54/55** zu **52/53** im letzteren Falle ganz ähnlich dem von **46** zu **44** bei der Thermolyse von **5d** ist (nämlich ca. 10:1). Ganz offensichtlich scheiden aber hier elektronische Effekte zur Erklärung der Regioselektivität aus; d. h. es ist plausibel, den dirigierenden Einfluß auf sterische Faktoren zurückzuführen.

Die erstaunlich hohen, für **7a** und **7b** praktisch quantitativen Ausbeuten bei der Bildung von Systemen mit 9- (**52a**), 10- (**52b/53b**) und 18- (**52c**) bzw. 19gliedrigen Ringen (**54c/55c**) waren Anlaß, die Möglichkeit der Synthese von Makrocyclen an weiteren Beispielen zu überprüfen.

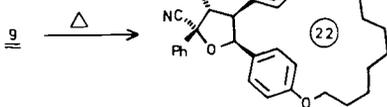
Obwohl die Zimtester-Doppelbindungen der für diese Untersuchungen eingesetzten Oxiran-Derivate **8**, **9** und **10** keine sonderlich guten dipolarophilen Eigenschaften besitzen<sup>43)</sup>, lassen sich alle drei Verbindungen in intramolekulare Cycloaddukte überführen. Es werden jedoch relativ drastische Bedingungen benötigt, wobei das En-Oxiran **10** naturgemäß die geringste Reaktivität aufweist. Entsprechend sind beim Erhitzen der 0.01 – 0.003 molaren Brombenzollösungen **8** und **9** nach ca. 24 h praktisch vollständig umgesetzt, während **10** dann noch ungefähr zur Hälfte unverändert ist. Bei der schichtchromatographischen Aufarbeitung erhält man für **8** und **9** jeweils ein Gemisch aus zwei Isomeren, denen die stereo- und regioisomeren Strukturen **56/57** bzw. **58/59** zukommen (**56**, **57** und **58** konnten durch Kristallisation in reiner Form erhalten werden). Die für **9** im Vergleich zu **8** um die Hälfte geringere Ausbeute an Cycloaddukten (23 vs. 45%) dürfte nicht allein auf die unterschiedliche Ringgröße der Produkte zurückzuführen sein (18- bzw. 22-/23-Ring), sondern auch auf die für eine Cyclisierung ungünstigere *para*-Verknüpfung der als Teil der Kette fungierenden Arylringe<sup>44)</sup>.

Bei der Thermolyse des En-Oxirans **10**, in welchem sich zwischen dem Epoxidring und der terminalen C = C-Bindung 31 Atome befinden, entsteht ein Reaktionsgemisch, dessen Aufarbeitung besonders schwierig war. Erst nach vielfach wiederholten Chromatographie-Operationen wurden Proben erhalten, die neben intramolekularen Addukten keine Nebenprodukte mehr enthielten. Auf Grund detaillierter, durch Doppelresonanzexperimente ergänzter <sup>1</sup>H-NMR-Untersuchungen (vgl. Tab. 10) konnten den vier isomeren Verbindungen die Strukturen **60**, **61**, **62** und **63** zugewiesen werden (die relativen Anteile betragen ca. 4:1:4:1).



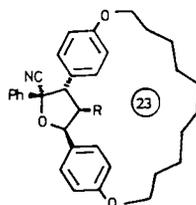
56: R = H, R' = CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, 4-Ar cis zu 3-R

57: R = CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, R' = H, 4-Ar trans zu 3-R

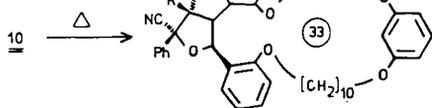


58

R = CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>

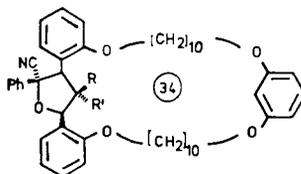


59



60: R = CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, R' = H, 4-Ar trans zu 3-R

61: R = H, R' = CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, 4-Ar cis zu 3-R



62: R = CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, R' = H, 3-Ar trans zu 4-R

63: R = H, R' = CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, 3-Ar cis zu 4-R

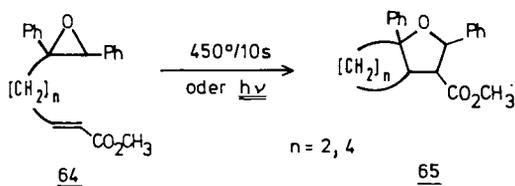
## Anmerkungen

Unsere Untersuchungen haben ergeben, daß auch Carbonyl-Ylide intramolekulare Cycloadditionen eingehen können und daß auf diese Weise sogar mittlere und große Ringe zugänglich sind. Der letztere Befund ist insofern überraschend, als bei den meisten intramolekularen 1,3-dipolaren Cycloadditionen die Ausbeute mit wachsender Entfernung der Reaktionszentren drastisch sinkt<sup>5,45</sup>. Offensichtlich nimmt der Entropievorteil der Intramolekularität dann so schnell ab, daß die zur Erzeugung der 1,3-Dipole erforderlichen bzw. durch deren relative Stabilität vorgegebenen Bildungsbedingungen für eine Addition nicht mehr ausreichend sind (auch bei Diels-Alder-Reaktionen gibt es für die Bildung von Makrocyclen mit mehr als zwölf Ringgliedern nur vereinzelte Beispiele<sup>47</sup>).

Bei Verwendung von Carbonyl-Yliden als 1,3-dipolare Reaktionspartner ist deshalb von Vorteil, daß diese auch bei der von uns gewählten Substitution der Oxiranvorstufen erst oberhalb von 120°C entstehen und mithin auch bei diesen – oder höheren – Temperaturen umgesetzt werden können.

Andererseits hat sich gezeigt, daß weniger aktivierte Oxiran-Derivate, deren C/C-Ringöffnung Temperaturen von deutlich über 200°C erfordern, für intramolekulare Cycloadditionen nicht so gut geeignet sind; z. B. entsteht aus den Stilbenoxiden **64** beim Erhitzen in einem inerten Lösungsmittel lediglich ein komplexes Gemisch aus

höhermolekularen Verbindungen. Nur unter Kurzzeithermolyse-Bedingungen läßt sich in diesen Fällen die Bildung von Cycloaddukten der Struktur **65** in einer Ausbeute von ca. 30% nachweisen. Es ist interessant, daß bei der photochemischen Anregung von **64a, b** etwa das gleiche Ergebnis erhalten wird<sup>48)</sup>. Entsprechende Untersuchungen mit anderen En-Oxiranen haben zudem Hinweise dafür erbracht, daß der eigentliche Cycloadditionsschritt bei der Lichtreaktion aus einem „heißen Grundzustand“ der Dipol-Zwischenstufe erfolgt<sup>49)</sup>.



Hinsichtlich der Regio- und Stereochemie der intramolekularen Cycloadditionsreaktionen sind Voraussagen nur bedingt möglich. Da jedoch der dirigierende Einfluß sterischer Faktoren offensichtlich größer ist als der von elektronischen Effekten, können die beobachteten Selektivitäten – zumindest bei der Bildung normaler und mittlerer Ringe – an Hand von Modellbetrachtungen dennoch recht gut gedeutet werden.

Für die Bildungsgeschwindigkeit und die Ausbeute der anellierten bzw. überbrückten Tetrahydrofuran-Derivate spielt naturgemäß die Art der dipolarophilen Komponente eine wichtige Rolle: Während nicht-aktivierte C=C-Bindungen diese Cycloadditionen nur bei relativ geringer Entfernung zu der Dipol-Einheit eingehen (maximale Größe des durch „Einschnürung“ entstandenen zweiten Ringes: 9gliedrig), reagieren Derivate mit elektronenarmen En-Einheiten deutlich schneller und auch noch bei großem Abstand der  $\pi$ -Zentren (größter Ring: 34gliedrig). Besonders eindrucksvoll läßt sich die beschleunigende Wirkung von Elektronenakzeptoren an der C=C-Bindung auf die Cycloaddukt-Bildung an den Beispielen **4e** (kein Substituent), **8** (eine Estergruppe) und **7c** (zwei Estergruppen) erkennen: Während **4e** bei 240°C keine diesbezügliche Reaktion – zu einem 14-Ring – eingeht, haben sich **8** nach 22 h zu 45% in die Cycloaddukte **56/57** (18-Ring) und **7c** sogar schon nach 1 h praktisch quantitativ zu dem Isomerenmisch **52/54/55** (18/19-Ring) umgesetzt.

Daß die En-Oxirane **9** und **10** trotz der schlechten dipolarophilen Eigenschaften der C=C-Bindung (Zimtester-Typ) zu intramolekularen Addukten mit 22/23- bzw. 33/34gliedrigen Ringsystemen reagieren, läßt erwarten, daß entsprechende Derivate von **7** (C=C-Bindung vom Fumarester-Typ) solche Cycloadditionen in weit höherer Ausbeute eingehen.

Diese Arbeit wurde durch die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* und den *Fonds der Chemischen Industrie* großzügig unterstützt.

## Experimenteller Teil

Schmp. (unkorr.): Apparat Tottoli (Fa. Büchi) und Monoscop IV (Fa. Bock). – IR-Spektren: Perkin-Elmer PE 125, Perkin-Elmer 457 Infracord. – UV-Spektren: Zeiss DMR 21. – Massenspektren: Atlas CH-4 (70 eV). –  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian EM 390, Bruker WM 250, Bruker HX 360. – Für chromatographische Trennungen wurde in einigen Fällen das Chromatotron 7924 der Fa. Harrison Research, Palo Alto/USA, benutzt<sup>50</sup>.

*2-(10-Undecenyloxy)benzaldehyd (14e)*: 7.0 g (30.0 mmol) 11-Brom-1-undecen (**12e**) werden mit 3.66 g (30.5 mmol) Salicylaldehyd (**11**) und 1.2 g (30.0 mmol) NaOH in 150 ml 75proz. Ethanol 30 h auf 70°C erhitzt. Nach Zugabe von 200 ml Wasser wird mit Ether extrahiert und die organische Phase mit 5proz. Natronlauge und mit Wasser gewaschen. Die Reinigung des als Öl anfallenden Rohprodukts erfolgt durch Säulenchromatographie (Petrolether/Ether (2:1)). Man isoliert 5.37 g (65%) **14e**. – IR ( $\text{CCl}_4$ ): 3080, 2930, 2860, 2760, 1750, 1690, 1600, 1460, 1390, 1290, 1230, 1190, 1160, 1100, 1040, 915, 650  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 90 MHz):  $\delta$  = 10.47 (s, CHO), 6.8–7.8 (m, Ar-H), 5.70 (m, 10-H), 4.83/4.88 (m, 11-H), 3.97 (m, 1-H), 1.1–2.1 (m, 2-H bis 9-H).

$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_2$  (274.4) Ber. C 78.79 H 9.55 Gef. C 78.58 H 9.47

*Allgemeine Synthesevorschrift für die Epoxide 4a–e*: Zu der Lösung von 0.01 mol des Aldehyds **14** und 1.96 g (0.01 mol) 2-Brom-2-phenylacetonitril in 20 ml wasserfreiem *tert*-Butylalkohol und 4 ml absol. Benzol tropft man unter Rühren eine Lösung von 1.12 g (0.01 mol) Kalium-*tert*-butylat in 20 ml *tert*-Butylalkohol. Nach dreitägigem Rühren bei Raumtemp. wird hydrolysiert und mit Ether ausgeschüttelt. Als Rückstand der mit Wasser gewaschenen und über  $\text{MgSO}_4$  getrockneten organischen Phase hinterbleibt ein Öl<sup>21</sup>). Die Reinigung erfolgt durch Kristallisation aus Methanol (**4a–e**) bzw. bei **4e** durch präp. Schichtchromatographie (Hexan/Ether (1:1)).

*2-Phenyl-trans-3-[2-(2-propenyloxy)phenyl]-2-oxirancarbonitril (4a)*: Ausb. 1.28 g (46%); Schmp. 52°C (Methanol). – IR (KBr): 3080, 2870, 2240, 1600, 1495, 1450, 1290, 1240, 1105, 1015, 940, 890, 755, 695  $\text{cm}^{-1}$ . – UV (EtOH):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 282 (4200), 274 (3900, sh), 234 nm (12400, sh). –  $^1\text{H-NMR}$ : Tab. 4.

$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{NO}_2$  (277.3) Ber. C 77.96 H 5.45 N 5.05 Gef. C 78.22 H 5.13 N 5.20

*trans-3-[2-(3-Butenyloxy)phenyl]-2-phenyl-2-oxirancarbonitril (4b)*: Ausb. 1.48 g (51%); Schmp. 38–39°C (Methanol). – IR (KBr): 3070, 2950, 2250, 1645, 1605, 1590, 1495, 1460, 1455, 1435, 1320, 1290, 1270, 1250, 1120, 1055, 910, 755, 700  $\text{cm}^{-1}$ . – UV (EtOH):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 282 (4260), 274 (3760, sh), 231 nm (11900, sh). –  $^1\text{H-NMR}$ : Tab. 4.

$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{NO}_2$  (291.3) Ber. C 78.33 H 5.88 N 4.81 Gef. C 78.31 H 5.65 N 4.89

*trans-3-[2-(4-Pentyloxy)phenyl]-2-phenyl-2-oxirancarbonitril (4c)*: Ausb. 1.92 g (63%); Schmp. 42–43°C (Methanol). – IR (KBr): 3060, 2935, 2240, 1640, 1600, 1490, 1450, 1380, 1285, 1260, 1240, 1105, 755, 690  $\text{cm}^{-1}$ . – UV (EtOH):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 282 (4340), 274 (3860, sh), 231 nm (12330, sh). –  $^1\text{H-NMR}$ : Tab. 4.

*trans-3-[2-(5-Hexenyloxy)phenyl]-2-phenyl-2-oxirancarbonitril (4d)*: Ausb. 1.85 g (58%); Schmp. 53°C (Methanol). – IR (KBr): 3060, 2930, 2240, 1640, 1600, 1490, 1450, 1380, 1315, 1290, 1240, 1105, 920, 885, 755  $\text{cm}^{-1}$ . – UV (EtOH):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 282 (4450), 274 (4010, sh), 231 nm (12300, sh). –  $^1\text{H-NMR}$ : Tab. 4.

$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{NO}_2$  (319.4) Ber. C 78.97 H 6.63 N 4.39 Gef. C 78.92 H 6.44 N 4.48

*2-Phenyl-trans-3-[2-(10-undecenyloxy)phenyl]-2-oxirancarbonitril (4e)*: Ausb. 2.88 g (74%); farbloses Öl. – IR ( $\text{CCl}_4$ ): 2930, 2860, 1640, 1605, 1495, 1460, 1385, 1290, 1235, 1165, 1110, 915, 695  $\text{cm}^{-1}$ . – UV (EtOH):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 282 (4300), 274 (3900, sh), 231 nm (12200, sh). –  $^1\text{H-NMR}$ : Tab. 4.

$\text{C}_{26}\text{H}_{31}\text{NO}_2$  (389.5) Ber. C 80.17 H 8.02 N 3.60 Gef. C 79.67 H 8.10 N 3.44

(2E)-4-(2-Formylphenoxy)-2-butensäure-methylester (**15a**): Zu 2.8 g (20.3 mmol) sehr fein pulverisiertem  $K_2CO_3$  in 100 ml wasserfreiem Dimethylformamid gibt man 2.4 g (19.7 mmol) Salicylaldehyd (**11**). Nach 2 h Rühren bei Raumtemp. tropft man langsam 3.6 g (20.0 mmol) 4-Bromcrotonsäure-methylester (**13a**) zu. Man hydrolysiert nach 48 h mit 200 ml Wasser und extrahiert mit Ether. Die organische Phase wird mit 5proz. Natronlauge von unumgesetztem Salicylaldehyd befreit, mit Wasser gewaschen und über  $MgSO_4$  getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels hinterbleibt ein gelber fester Rückstand, der aus Methanol umkristallisiert wird. Ausb. 3.73 g (86%); Schmp. 71 °C (Methanol). – IR (KBr): 2960, 2880, 1720, 1685, 1600, 1485, 1445, 1395, 1310, 1240, 1190, 1170, 1020, 960, 770  $cm^{-1}$ . –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 90 MHz):  $\delta$  = 10.40 (s, CHO), 6.8–7.9 (m, Ar-H, 3-H), 6.11 (ddd, 2-H), 4.76 (dd, 4-H), 3.66 (s,  $OCH_3$ );  $J_{3,4}$  = 4.5 Hz,  $J_{2,3}$  = 15.8 Hz,  $J_{2,4}$  = 1.8 Hz.

$C_{12}H_{12}O_4$  (220.2) Ber. C 65.44 H 5.49 Gef. C 65.24 H 5.31

*Allgemeine Synthesevorschrift für die Aldehyde 17:* In die gerührte Mischung von sehr fein pulverisiertem  $K_2CO_3$  in wasserfreiem Dimethylformamid läßt man den Salicylaldehyd (**11**) einfließen. Nach zweistündigem Rühren bei Raumtemp. tropft man das Bromid **16** zu, hydrolysiert nach 48 h mit 500 ml Wasser und extrahiert mit Ether. Die organische Phase wird mit 5proz. Natronlauge gewaschen und über  $MgSO_4$  getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand destillativ bzw. durch Kristallisation aufgearbeitet.

4-(2-Formylphenoxy)butansäure-ethylester (**17b**): Ansatz: 27.6 g (0.2 mol)  $K_2CO_3$ ; 300 ml DMF; 24.4 g (0.2 mol) **11**; 39.0 g (0.2 mol) **16b**. Ausb. 33.6 g (70%); Sdp. 131 °C/0.06 Torr. – IR ( $CCl_4$ ): 2980, 2870, 1735, 1695, 1600, 1485, 1460, 1390, 1280, 1240, 1180, 1100, 1040, 945, 840, 755  $cm^{-1}$ . –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 90 MHz):  $\delta$  = 10.38 (s, CHO), 6.7–7.8 (m, Ar-H), 4.17 (m, 4-H), 4.03 und 1.20 (qu bzw. t,  $CO_2CH_2CH_3$ ), 2.43 (m, 2-H), 2.13 (m, 3-H).

6-(2-Formylphenoxy)hexansäure-ethylester (**17c**): Ansatz: 86.9 g (0.63 mol)  $K_2CO_3$ ; 500 ml DMF; 79.6 g (0.63 mol) **11**; 140.0 g (0.63 mol) **16c**. Ausb. 127.0 g (76%); Sdp. 150 °C/0.1 Torr. – IR ( $CCl_4$ ): 2950, 2860, 1730, 1690, 1600, 1460, 1390, 1290, 1240, 1160, 1100, 1060, 760  $cm^{-1}$ . –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 90 MHz):  $\delta$  = 10.33 (s, CHO), 6.7–7.7 (m, Ar-H), 3.97 und 1.20 (qu bzw. t,  $CO_2CH_2CH_3$ ), 3.95 (m, 6-H), 2.21 (t, 2-H), 1.3–2.0 (m, 3-H, 4-H, 5-H).

11-(2-Formylphenoxy)undecansäure-methylester (**17d**): Ansatz: 41.4 g (0.3 mol)  $K_2CO_3$ ; 400 ml DMF; 36.6 g (0.3 mol) **11**; 83.7 g (0.3 mol) **16d**. Ausb. 54.5 g (57%); Schmp. 29 °C (Hexan/Ether). – IR (KBr): 2920, 2850, 1740, 1690, 1600, 1460, 1380, 1290, 1240, 1170, 1100, 1010, 840, 750  $cm^{-1}$ . –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 90 MHz):  $\delta$  = 10.46 (s, CHO), 6.8–7.8 (m, Ar-H), 4.00 (t, 11-H), 3.55 (s,  $OCH_3$ ), 2.18 (t, 2-H), 1.2–1.9 (m, 3-H bis 10-H).

*Allgemeine Synthesevorschrift für die Dioxolane 18:* Die Aldehyde **17** werden mit Ethylenglycol und *p*-Toluolsulfonsäure (*p*-TsOH) in Benzol am Wasserabscheider rückfließend erhitzt, bis sich kein Reaktionswasser mehr bildet. Danach kühlt man ab, wäscht sorgfältig mit verd. Natronlauge und Wasser, trocknet über  $K_2CO_3$  und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. Der Rückstand wird destillativ oder chromatographisch aufgearbeitet.

4-[2-(1,3-Dioxolan-2-yl)phenoxy]butansäure-ethylester (**18b**): Ansatz: 33.6 g (0.14 mol) **17b**; 13.0 g (0.21 mol) Ethylenglycol; 200 mg *p*-TsOH; 150 ml Benzol. Ausb. 37.1 g (95%); Sdp. 145–150 °C/0.01 Torr. – IR ( $CCl_4$ ): 2960, 2880, 1735, 1605, 1495, 1455, 1380, 1250, 1180, 1070, 940, 755  $cm^{-1}$ . –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 90 MHz):  $\delta$  = 6.7–7.5 (m, Ar-H), 6.00 (s,  $CH(OR)_2$ ), 4.12 (m, 4-H), 4.03 und 1.20 (qu bzw. t,  $CO_2CH_2CH_3$ ), 3.97 (m,  $OCH_2CH_2O$ ), 2.43 (m, 2-H), 2.1 (m, 3-H).

6-[2-(1,3-Dioxolan-2-yl)phenoxy]hexansäure-ethylester (**18c**): Ansatz: 127.0 g (0.48 mol) **17c**; 44.7 g (0.72 mol) Ethylenglycol; 800 mg *p*-TsOH; 400 ml Benzol. Ausb. 139.0 g (94%); Sdp.

184–186 °C/0.1 Torr. – IR (CCl<sub>4</sub>): 2950, 2860, 1730, 1605, 1500, 1455, 1390, 1285, 1245, 1070, 750 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 90 MHz): δ = 6.6–7.4 (m, Ar-H), 5.92 (s, CH(OR)<sub>2</sub>), 3.7–4.1 (m, 6-H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.20 (t, 2-H), 1.2–1.9 (m, 3-H, 4-H, 5-H), 1.17 (t, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

*11-[2-(1,3-Dioxolan-2-yl)phenoxy]undecansäure-methylester (18d)*: Ansatz: 54.5 g (0.17 mol) **17d**; 16.1 g (0.26 mol) Ethylenglycol; 200 mg *p*-TsOH; 200 ml Benzol. Ausb. 59.5 g (96%); Säulenchromatographie (Cyclohexan/Ether (2:1)). – IR (CCl<sub>4</sub>): 2930, 2860, 1740, 1600, 1590, 1490, 1460, 1390, 1285, 1245, 1190, 1160, 1070, 755 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 90 MHz): δ = 6.6–7.5 (m, Ar-H), 6.00 (s, CH(OR)<sub>2</sub>), 3.7–4.1 (m, 11-H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 3.55 (s, OCH<sub>3</sub>), 2.20 (t, 2-H), 1.0–1.9 (m, 3-H bis 10-H).

*Allgemeine Synthesevorschrift für die Alkohole 19*: Zu LiAlH<sub>4</sub> in wasserfreiem Ether tropft man unter ständigem Rühren eine Lösung von **18** in 100 ml absol. Ether langsam zu. Man erhitzt noch 1 h zum Sieden, kühlt sodann mit Eiswasser und versetzt unter Rühren bis zur Beendigung der Wasserstoffentwicklung mit Wasser. Nach Etherextraktion wird die organische Phase mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> getrocknet. Das Produkt fällt als farbloses Öl an.

*2-[2-(4-Hydroxybutyloxy)phenyl]-1,3-dioxolan (19b)*: Ansatz: 2.9 g (78.0 mmol) LiAlH<sub>4</sub>; 300 ml Ether; 37.1 g (0.13 mol) **18b**. Ausb. 28.5 g (92%). – IR (CCl<sub>4</sub>): 3500, 2950, 2880, 1725, 1690, 1600, 1490, 1455, 1440, 1390, 1285, 1195, 1165, 1070, 1040, 760 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 90 MHz): δ = 6.5–7.4 (m, Ar-H), 6.00 (s, CH(OR)<sub>2</sub>), 3.8–4.2 (m, 1-H), 3.6–3.8 (m, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O und OH), 3.3–3.6 (m, 4-H), 1.5–1.9 (m, 2-H, 3-H).

*2-[2-(6-Hydroxyhexyloxy)phenyl]-1,3-dioxolan (19c)*: Ansatz: 10.1 g (0.27 mol) LiAlH<sub>4</sub>; 600 ml Ether; 139.0 g (0.45 mol) **18c**. Ausb. 115.0 g (96%). – IR (CCl<sub>4</sub>): 3400, 2940, 2870, 1605, 1590, 1495, 1285, 1245, 1070, 755 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 90 MHz): δ = 6.5–7.4 (m, Ar-H), 5.95 (s, CH(OR)<sub>2</sub>), 3.6–4.0 (m, 1-H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 3.2–3.6 (m, 6-H, OH), 1.1–1.9 (m, 2-H bis 5-H).

*2-[2-(11-Hydroxyundecyloxy)phenyl]-1,3-dioxolan (19d)*: Ansatz: 3.4 g (89.7 mmol) LiAlH<sub>4</sub>; 300 ml Ether; 59.5 g (0.16 mol) **18d**. Ausb. 47.0 g (88%). – IR (CCl<sub>4</sub>): 3400, 2930, 2850, 1605, 1590, 1455, 1390, 1285, 1245, 1120, 1065, 750 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 90 MHz): δ = 6.6–7.4 (m, Ar-H), 5.95 (s, CH(OR)<sub>2</sub>), 3.7–4.0 (m, 1-H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 3.40 (t, 11-H), 1.1–1.9 (m, 2-H bis 10-H).

*Allgemeine Synthesevorschrift für die Aldehyde 20*: Eine Lösung der Alkohole **19** in 100 ml Dichlormethan wird unter Stickstoffatmosphäre und heftigem Rühren in eine Suspension von Pyridiniumdichromat (PDC)<sup>51)</sup> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> getropft. Nach 36 h verdünnt man die Reaktionsmischung mit der dem Dichlormethan entsprechenden Menge Ether und saugt ab. Das Filtrat wird zur Befreiung von Chromsalzen über wenig SiO<sub>2</sub> (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Ether (1:1)) chromatographiert. Nach dem Abdestillieren der leicht flüchtigen Bestandteile erhält man die Aldehyde **20**, die ohne weitere Reinigung verarbeitet werden.

*4-[2-(1,3-Dioxolan-2-yl)phenoxy]butanal (20b)*: Ansatz: 67.5 g (0.18 mol) PDC; 200 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; 28.5 g (0.12 mol) **19b**. Ausb. 21.4 g (76%).

*6-[2-(1,3-Dioxolan-2-yl)phenoxy]hexanal (20c)*: Ansatz: 243.0 g (0.65 mol) PDC; 600 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; 115.0 g (0.43 mol) **19c**. Ausb. 81.0 g (71%).

*11-[2-(1,3-Dioxolan-2-yl)phenoxy]undecanal (20d)*: Ansatz: 78.6 g (0.21 mol) PDC; 200 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; 47.0 g (0.14 mol) **19d**. Ausb. 32.0 g (46%).

*Allgemeine Synthesevorschrift für die Benzaldehyde 15b–d*: Kalium-*tert*-butylat, wasserfreies Dimethylformamid und (Dimethoxyphosphoryl)essigsäure-methylester werden in einen Rundkol-

ben eingewogen. Das durch einen Glasstopfen verschlossene Gefäß wird solange geschüttelt, bis sich das gesamte Kalium-*tert*-butylat gelöst hat (ca. 25 – 35 min). Die orangefarbene Lösung überführt man mit Hilfe einer Pipette im Stickstoffgegenstrom in einen Tropftrichter und läßt sie unter Rühren zu der Lösung des Aldehyds **20** in 300 ml absol. DMF einfließen. Nach 3 h versetzt man mit 300 ml Wasser, säuert mit halbkonz. Salzsäure an und extrahiert mit Ether. Die organische Phase wird mit Wasser neutral gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Man nimmt den Etherrückstand in 100 ml Dichlormethan auf, gibt 1 ml halbkonz. Salzsäure hinzu und läßt 6 h unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre rühren. Anschließend wird mit Wasser gewaschen, mit gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung neutralisiert, nach erneutem Ausschütteln mit Wasser über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, eingengt und säulenchromatographisch aufgearbeitet.

(2*E*)-6-(2-Formylphenoxy)-2-hexensäure-methylester (**15b**): Ansatz: 15.3 g (0.13 mol) Kalium-*tert*-butylat; 70 ml DMF; 16.6 g (91.2 mmol) (Dimethoxyphosphoryl)essigsäure-methylester; 21.4 g (90.6 mmol) **20b**. Ausb. 14.6 g (65%), Laufmittel für die Chromatographie: Cyclohexan/Ether (1:1). – IR (CCl<sub>4</sub>): 3080, 3040, 2950, 2870, 2760, 1730, 1685, 1600, 1485, 1455, 1390, 1285, 1240, 1100, 1040, 1020, 820, 760, 650 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 90 MHz): δ = 10.40 (s, CHO), 7.3 – 7.9 (m, Ar-H), 6.16 (dt, 3-H), 5.67 (dt, 2-H), 3.99 (m, 6-H), 3.54 (s, OCH<sub>3</sub>), 2.80 (m, 4-H), 1.94 (m, 5-H).

(2*E*)-8-(2-Formylphenoxy)-2-octensäure-methylester (**15c**): Ansatz: 52.0 g (0.46 mol) Kalium-*tert*-butylat; 200 ml DMF; 56.4 g (0.31 mol) (Dimethoxyphosphoryl)essigsäure-methylester; 81.0 g (0.31 mol) **20c**. Ausb. 55.6 g (65%), Laufmittel für die Chromatographie: Cyclohexan/Ether (5:1). – IR (CCl<sub>4</sub>): 2930, 2860, 1725, 1690, 1660, 1600, 1455, 1435, 1385, 1270, 1160, 1040, 760 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 90 MHz): δ = 10.30 (s, CHO), 6.6 – 7.8 (m, Ar-H, 3-H), 5.66 (dt, 2-H), 3.97 (t, 8-H), 3.58 (s, OCH<sub>3</sub>), 2.0 – 2.3 (m, 4-H), 1.1 – 2.0 (m, 5-H bis 7-H).

(2*E*)-13-(2-Formylphenoxy)-2-tridecensäure-methylester (**15d**): Ansatz: 16.1 g (0.144 mol) Kalium-*tert*-butylat; 70 ml DMF; 17.5 g (96 mmol) (Dimethoxyphosphoryl)essigsäure-methylester; 32.0 g (96.0 mmol) **20d**. Ausb. 23.4 g (70%), Laufmittel für die Chromatographie: Cyclohexan/Ether (2:1). – IR (CCl<sub>4</sub>): 2930, 2860, 1725, 1690, 1655, 1600, 1455, 1435, 1385, 1270, 1160, 1040 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 90 MHz): δ = 10.34 (s, CHO), 6.6 – 7.7 (m, Ar-H, 3-H), 5.62 (dt, 2-H), 3.94 (m, 13-H), 3.54 (s, OCH<sub>3</sub>), 2.14 (m, 4-H), 1.2 – 2.0 (m, 5-H bis 12-H).

Allgemeine Synthesevorschrift für die Epoxide **5a–d**: Zu der Lösung der Aldehyde **15** und 2-Brom-2-phenylacetonitril in 100 ml wasserfreiem *tert*-Butylalkohol und 10 ml absol. Benzol tropft man unter Rühren eine 1 M Lösung von Kalium-*tert*-butylat in *tert*-Butylalkohol. Nach dreitägigem Rühren bei Raumtemp. wird hydrolysiert und mit Ether ausgeschüttelt. Als Rückstand der mit Wasser gewaschenen und über MgSO<sub>4</sub> getrockneten organischen Phase hinterbleibt ein Öl. Die Reinigung erfolgt durch Kristallisation (**5a–c**) bzw. bei **5d** durch Säulenchromatographie (Cyclohexan/Ether (10:1)).

(2*E*)-4-[2-(3-Cyan-*trans*-3-phenyl-2-oxiranyl)phenoxy]-2-butensäure-methylester (**5a**): Ansatz: 2.2 g (0.01 mol) **15a**; 1.96 g (0.01 mol) BrCHPhCN; 1.12 g (0.01 mol) Kalium-*tert*-butylat. Ausb. 1.8 g (54%); Schmp. 92°C (Methanol). – IR (KBr): 2970, 1730, 1660, 1605, 1495, 1445, 1310, 1240, 1195, 1180, 1110, 1030, 970, 755, 695 cm<sup>-1</sup>. – UV (EtOH): λ<sub>max</sub> (ε) = 280 (4070), 274 (3900, sh), 262 nm (2900, sh). – <sup>1</sup>H-NMR: Tab. 4.

C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>4</sub> (335.4) Ber. C 71.63 H 5.11 N 4.18 Gef. C 71.54 H 4.96 N 4.42

(2*E*)-6-[2-(3-Cyan-*trans*-3-phenyl-2-oxiranyl)phenoxy]-2-hexensäure-methylester (**5b**): Ansatz: 14.6 g (58.8 mmol) **15b**; 11.5 g (58.8 mmol) BrCHPhCN; 6.59 g (58.8 mmol) Kalium-*tert*-butylat. Ausb. 15.2 g (71%); Schmp. 63 – 64°C (Hexan/Ether). – IR (KBr): 2950, 2870, 1725, 1660,

Tab. 4. <sup>1</sup>H-NMR-Daten der Epoxide **4a-e** und **5a-d** (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz)

Verb.	δ-Werte <sup>a)</sup>										
	3-H	OCH <sub>2</sub>	OCCH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> C=C	restl. alph. H	CH=C	C=CHR <sup>b)</sup>	OCH <sub>3</sub>	1'-H	3'-H	restl. Ar-H
<b>4a</b>	4.47	4.56	—	s. OCH <sub>2</sub>	—	5.94	5.18/5.25	—	6.91	7.06	7.3-7.6
<b>4b</b>	4.41	4.02	2.40	s. OCCH <sub>2</sub>	—	5.71	4.89/4.92	—	6.89	7.02	7.3-7.6
<b>4c</b>	4.44	4.02	2.06	1.79	—	5.69	4.86/4.90	—	6.91	7.04	7.3-7.6
<b>4d</b>	4.42	3.99	1.67	1.95	1.39	5.64	4.94/4.89	—	6.89	7.02	7.3-7.6
<b>4e</b>	4.45	4.02	1.69	2.05	1.1-1.5	5.84	4.97/5.03	—	6.94	7.07	7.3-7.7
<b>5a</b>	4.46	4.76	—	s. OCH <sub>2</sub>	—	7.02	5.95	3.70	6.89	7.10	7.3-7.6
<b>5b</b>	4.41	4.02	1.85	2.21	—	6.87	5.67	3.71	6.90	7.05	7.3-7.6
<b>5c</b>	4.39	3.99	1.70	2.04	1.2-1.5	6.87	5.74	3.71	6.89	7.04	7.3-7.6
<b>5d</b>	4.43	3.98	1.68	2.18	1.1-1.5	6.97	5.82	3.69	6.89	7.01	7.3-7.6

a) Die Atombezeichnung (s. Formel **4** und **5**) entspricht nicht der korrekten Nomenklatur. — b) R = H (**4**) bzw. CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> (**5**).

Tab. 5. <sup>1</sup>H-NMR-Daten der Epoxide **7a-c** (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz)

Verb.	δ-Werte <sup>a)</sup>									
	3-H	OCH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> OCO	restl. alphat. H	CH=CH	OCH <sub>3</sub>	1'-H	3'-H	restl. Ar-H	
<b>7a</b>	4.43	4.5-4.6	4.2-4.4	—	6.67/6.76	3.84	6.93	7.11	7.3-7.6	
<b>7b</b>	4.40	4.22	4.13	2.11	6.84	3.83	6.93	7.08	7.3-7.6	
<b>7c</b>	4.42	4.18	4.00	1.1-1.4/1.6-1.8	6.87	3.80	6.91	7.05	7.2-7.6	

a) Die Atombezeichnung (s. Formel **7**) entspricht nicht der korrekten Nomenklatur.

Tab. 6. <sup>1</sup>H-NMR-Daten der Epoxide **8, 9** und **10** (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz)

Verb.	δ-Werte <sup>a)</sup>						
	3-H	OCH <sub>2</sub>	OCCH <sub>2</sub>	restl. alphat. H	OCH <sub>3</sub>	C=CHR <sup>b)</sup>	CH=C
<b>8</b>	4.70	3.97	1.8-1.9	1.3-1.6	3.76	6.52	7.95
<b>9</b>	4.08	3.95	1.6-1.9	1.1-1.6	3.76	6.28	7.62
<b>10</b>	4.38	3.9-4.1	1.6-1.9	1.1-1.6	3.77	6.49	7.92

a) Die Atombezeichnung (s. Formel **8**) entspricht nicht der korrekten Nomenklatur. — b) R = CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>.

1605, 1495, 1450, 1325, 1285, 1240, 1205, 1170, 1030, 760, 695  $\text{cm}^{-1}$ . – UV (EtOH):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 281 (3700), 277 (3750, sh), 266 nm (2400, sh). –  $^1\text{H-NMR}$ : Tab. 4.

$\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{NO}_4$  (363.4) Ber. C 72.71 H 5.82 N 3.85 Gef. C 72.76 H 5.79 N 3.85

(2E)-8-[2-(3-Cyan-trans-3-phenyl-2-oxiranyl)phenoxy]-2-octensäure-methylester (**5c**): Ansatz: 11.1 g (40 mmol) **15c**; 7.8 g (40 mmol) BrCHPhCN; 4.5 g (40 mmol) Kalium-*tert*-butylat. Ausb. 10.6 g (68%); Schmp. 36–37 °C (Hexan/Ether). – IR (KBr): 2950, 2860, 2240, 1720, 1660, 1600, 1495, 1460, 1450, 1435, 1270, 1165, 1055, 980, 890, 765, 700  $\text{cm}^{-1}$ . – UV (EtOH):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 281 (3830), 276 (3600, sh), 267 nm (2300, sh). –  $^1\text{H-NMR}$ : Tab. 4.

$\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{NO}_4$  (391.5) Ber. C 73.63 H 6.44 N 3.59 Gef. C 73.37 H 6.41 N 3.53

(2E)-13-[2-(3-Cyan-trans-3-phenyl-2-oxiranyl)phenoxy]-2-tridecensäure-methylester (**5d**): Ansatz: 6.9 g (20 mmol) **15d**; 3.9 g (20 mmol) BrCHPhCN; 2.24 g (20 mmol) Kalium-*tert*-butylat. Ausb. 5.1 g (56%); farbloses Öl. – IR ( $\text{CCl}_4$ ): 2940, 2860, 2240, 1730, 1660, 1605, 1495, 1455, 1435, 1360, 1315, 1270, 1170, 800, 715  $\text{cm}^{-1}$ . – UV (EtOH):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 281 (3800), 277 (3800, sh), 266 nm (2400, sh). –  $^1\text{H-NMR}$ : Tab. 4.

$\text{C}_{29}\text{H}_{35}\text{NO}_4$  (461.6) Ber. C 75.46 H 7.64 N 3.03 Gef. C 75.06 H 7.64 N 2.76

*Allgemeine Synthesevorschrift für die Epoxide 6a und 6b*: Zu einer Lösung von  $\text{CrO}_3$  in Acetanhydrid, Eisessig und wasserfreiem Benzol<sup>22)</sup> tropft man bei 0 °C unter Stickstoff eine Lösung der Oxirane **5** in 1 ml absol. Benzol. Nach 40 h Rühren bei 0 °C versetzt man mit 10 ml Wasser, extrahiert mit Ether und schüttelt die organische Phase mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung aus. Es wird mit Wasser gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und schließlich i. Vak. eingengt. Das Rohprodukt wird über eine kurze  $\text{SiO}_2$ -Säule (Petrolether/Ether (1:1)) von polymerem Material und restlichen Chromsalzen befreit. Durch präp. Schichtchromatographie (Benzol/Ethylacetat (5:1) bei **6a**, Hexan/Ether (1:1) bei **6b**) erhält man die Epoxide **6**.

(2E)-4-[2-(3-Cyan-trans-3-phenyl-2-oxiranyl)phenoxy]-4-oxo-2-butensäure-methylester (**6a**): Ansatz: 670 mg (6.7 mmol)  $\text{CrO}_3$ ; 1.7 ml Acetanhydrid; 3.4 ml Eisessig; 5 ml absol. Benzol; 450 mg (1.29 mmol) **5a**. Ausb. 140 mg (30%); Schmp. 82 °C (Methanol). – IR (KBr): 3080, 2960, 2250, 1750, 1725, 1490, 1455, 1440, 1310, 1290, 1215, 1140, 975, 905, 835, 765, 750, 700  $\text{cm}^{-1}$ . – UV (EtOH):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 282 (3500, sh), 272 nm (4500, sh). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz):  $\delta$  = 7.2–7.6 (m, Ar-H), 6.89 und 6.81 (AB,  $J_{\text{AB}}$  = 16 Hz), 4.08 (s, 3-H), 3.79 (s,  $\text{OCH}_3$ ).

$\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{NO}_5$  (349.3) Ber. C 68.76 H 4.33 N 4.01 Gef. C 68.80 H 4.07 N 3.99

(2E)-6-[2-(3-Cyan-trans-3-phenyl-2-oxiranyl)phenoxy]-4-oxo-2-hexensäure-methylester (**6b**): Ansatz: 330 mg (3.3 mmol)  $\text{CrO}_3$ ; 0.5 ml Acetanhydrid; 1.0 ml Eisessig; 5 ml absol. Benzol; 240 mg (0.66 mmol) **5b**. Ausb. 70 mg (30%); Schmp. 74 °C (Methanol). – IR (KBr): 3080, 2960, 2250, 1750, 1725, 1490, 1455, 1440, 1310, 1290, 1215, 1140, 975, 905, 835, 765, 750, 700  $\text{cm}^{-1}$ . – UV (EtOH):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 275 nm (3000). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz):  $\delta$  = 7.3–7.6, 7.07 und 6.97 (jeweils m, Ar-H), 6.94 und 6.55 (AB,  $J_{\text{AB}}$  = 16 Hz), 4.37 (t,  $\text{ArOCH}_2$ ), 4.32 (s, 3-H), 3.82 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 3.04 und 3.00 (m,  $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$ ).

$\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{NO}_5$  (377.4) Ber. C 70.02 H 5.07 N 3.71 Gef. C 69.72 H 5.10 N 3.57

2-(2-Hydroxyethoxy)benzaldehyd (**21a**): In einem Dreihalskolben, ausgestattet mit Rührer, Trockenrohr und Innenthermometer, werden 12.2 g (0.1 mol) **11** und 176.0 g (2.0 mol) Ethylen-carbonat unter Rühren erhitzt, bis die Temp. der Reaktionsmischung 95 °C beträgt. Nun fügt man schnell 27.6 g (0.2 mol) fein pulverisiertes  $\text{K}_2\text{CO}_3$  zu und läßt 1 h bei dieser Temp. rühren. Es ist darauf zu achten, daß die Innentemp. 100 °C nicht erreicht, da sonst harzige Produkte entstehen. Nach dem Abkühlen versetzt man mit 200 ml Trichlormethan und filtriert vom Unlöslichen ab. Das Filtrat wird dreimal mit je 30 ml 5 N HCl ausgeschüttelt. Man extrahiert den unumgesetz-

ten Salicylaldehyd mit Natronlauge, wäscht mit Wasser, trocknet über  $MgSO_4$  und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. Nachdem aus Methanol noch vorhandenes Ethylencarbonat auskristallisiert ist, wird die eingeengte Mutterlauge durch Säulenchromatographie ( $CH_2Cl_2$ /Ethylacetat (1:1)) von polymerem Material befreit. Aus Hexan/Ether erhält man 10.4 g (62%) des Aldehyds **21a** in farblosen Kristallen. Schmp.  $44^\circ C$  (Hexan/Ether), Lit.  $37^\circ C^{23}$ . – IR (KBr): 3300, 3080, 2940, 2880, 1680, 1600, 1485, 1455, 1405, 1290, 1240, 1190, 1165, 1040, 920, 830,  $755\text{ cm}^{-1}$ . –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 250 MHz):  $\delta = 10.43$  (s, CHO), 7.80, 7.54, 7.05, 6.99 (jeweils m, Ar-H), 4.20 (t, 1-H), 4.03 (t, 2-H), 2.45 (m, OH).

$C_9H_{10}O_3$  (166.2) Ber. C 65.05 H 6.07 Gef. C 64.87 H 5.98

*2-(3-Hydroxypropoxy)benzaldehyd (21b)*: 47.5 g (0.39 mol) Salicylaldehyd und 55.0 g (0.39 mol) fein pulverisiertes  $K_2CO_3$  werden in 250 ml wasserfreiem DMF 2 h gerührt. Zu diesem Gemisch tropft man langsam 54.0 g (0.39 mol) 3-Brom-1-propanol in 50 ml DMF und läßt anschließend 48 h unter Feuchtigkeitsausschluß rühren. Man hydrolysiert mit 300 ml Wasser und extrahiert mit Ether. Die organischen Extrakte werden zur Entfernung von nicht umgesetztem **11** mit 5proz. Natronlauge ausgeschüttelt, mit Wasser gewaschen und über  $MgSO_4$  getrocknet. Der nach dem Einengen i. Vak. verbleibende Rückstand wird destillativ aufgearbeitet. Ausb. 9.1 g (13%); Sdp.  $142^\circ C/0.1$  Torr. – IR (Film): 3400, 3080, 2950, 2880, 1680, 1600, 1485, 1460, 1390, 1285, 1240, 1190, 1160, 1040, 950, 840,  $755\text{ cm}^{-1}$ . –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 250 MHz):  $\delta = 10.26$  (s, CHO), 7.67, 7.03, 6.92 und 6.83 (jeweils m, Ar-H), 4.13 (t, 1-H), 3.83 (m, OH), 3.75 (m, 3-H), 2.03 (m, 2-H).

$C_{10}H_{12}O_3$  (180.2) Ber. C 66.65 H 6.71 Gef. C 66.64 H 6.64

*2-(11-Hydroxyundecyloxy)benzaldehyd (21c)*: Zur Suspension von 26.7 g (0.2 mol) sehr fein pulverisiertem  $K_2CO_3$  in 300 ml wasserfreiem DMF läßt man unter Rühren 24.4 g (0.2 mol) **11** einfließen. Nach 3 h tropft man langsam 30.2 g (0.12 mol) 11-Brom-1-undecanol in 50 ml absol. DMF zu und läßt anschließend 48 h unter Feuchtigkeitsausschluß rühren. Man hydrolysiert mit 400 ml Wasser und extrahiert mit Ether. Die organische Phase wird durch Ausschütteln mit 5proz. Natronlauge von nicht umgesetztem **11** befreit, mit Wasser gewaschen und über  $MgSO_4$  getrocknet. Der nach dem Einengen i. Vak. verbleibende Rückstand wird über eine kurze  $Al_2O_3$ -Säule filtriert (Hexan/Ether (1:1)). Nach dem Einengen kristallisieren 29.0 g (83%) **21c** aus. Schmp.  $34^\circ C$  (Hexan/Ether). – IR (KBr): 3420, 2930, 2850, 1730, 1710, 1685, 1600, 1465, 1450, 1410, 1380, 1280, 1230, 1185, 1000, 930, 730,  $685\text{ cm}^{-1}$ . –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 90 MHz):  $\delta = 10.40$  (s, CHO), 6.7–7.8 (m, Ar-H), 4.00 (t, 1-H), 3.50 (t, 11-H), 3.10 (m, OH), 1.2–2.0 (m, 2-H bis 10-H).

$C_{18}H_{28}O_3$  (292.4) Ber. C 73.93 H 9.66 Gef. C 73.95 H 9.97

*trans-3-[2-(2-Hydroxyethoxy)phenyl]-2-phenyl-2-oxirancarbnitril (22a)*: 2.27 g (14 mmol) **21a** und 4.11 g (21 mmol) 2-Brom-2-phenylacetonitril werden in 50 ml wasserfreiem *tert*-Butylalkohol und 2.5 ml absol. Benzol gelöst. Nun tropft man unter Rühren eine Lösung von 2.35 g (21 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 24 ml *tert*-Butylalkohol zu. Nach dreitägigem Rühren unter Feuchtigkeitsausschluß wird hydrolysiert, der Etherextrakt mit Wasser gewaschen, getrocknet und dann i. Vak. eingeengt. Es hinterbleibt ein gelbes Öl, das säulenchromatographisch an  $SiO_2$  aufgearbeitet wird. Mit Petrolether/Ether (10:1) eluiert man zunächst die Nebenprodukte, anschließend mit Petrolether/Ether (1:1) das Oxiran **22a**. Ausb. 2.9 g (74%); Schmp.  $105^\circ C$  (Methanol). – IR (KBr): 3540, 3060, 2945, 2880, 1605, 1590, 1495, 1455, 1410, 1370, 1290, 1260, 1240, 1170, 1075, 1035, 915,  $755\text{ cm}^{-1}$ . –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 250 MHz):  $\delta = 7.3$ –7.6, 7.08, 6.95 (jeweils m, Ar-H), 4.42 (s, 3-H), 4.15 (m,  $ArOCH_2$ ), 3.88 (m,  $CCH_2O$ ), 1.77 (m, OH).

$C_{17}H_{15}NO_3$  (281.3) Ber. C 72.58 H 5.37 N 4.98 Gef. C 72.75 H 5.26 N 5.20

*trans-3-[2-(3-Hydroxypropoxy)phenyl]-2-phenyl-2-oxirancarbnitril (22b)*: 3.4 g (19 mmol) **21b** und 5.9 g (30 mmol) 2-Brom-2-phenylacetonitril werden in 50 ml wasserfreiem *tert*-Butyl-

alkohol und 2.5 ml absol. Benzol gelöst. Nun tropft man unter Rühren eine Lösung von 3.36 g (30 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 30 ml *tert*-Butylalkohol zu. Nach dreitägigem Rühren unter Feuchtigkeitsausschluß wird hydrolysiert und mit Ether extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, getrocknet und dann i. Vak. vom Ether befreit. Es hinterbleibt ein gelbes Öl, das schichtchromatographisch gereinigt wird (Chromatotron/4 mm SiO<sub>2</sub>, Cyclohexan/Ether (1:1)). Ausb. 2.75 g (50%); Schmp. 54 °C (Hexan/Ether). – IR (KBr): 3540, 3060, 2945, 2890, 2260, 1610, 1590, 1495, 1465, 1455, 1390, 1325, 1295, 1250, 1170, 1105, 1070, 960, 880, 760, 700 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz): δ = 7.3–7.6, 7.08, 6.96 (jeweils m, Ar-H), 4.41 (s, 3-H), 4.17 (m, ArOCH<sub>2</sub>), 3.70 (m, CCH<sub>2</sub>O), 1.97 (m, CCH<sub>2</sub>C), 1.38 (m, OH).

C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>3</sub> (295.3) Ber. C 73.20 H 5.80 N 4.74 Gef. C 73.21 H 5.62 N 4.78

*trans*-3-[2-(11-Hydroxyundecyloxy)phenyl]-2-phenyl-2-oxirancarbnitril (**22c**): Zur Lösung aus 14.6 g (50 mmol) **21c** und 14.7 g (75 mmol) 2-Brom-2-phenylacetonitril in 150 ml wasserfreiem *tert*-Butylalkohol läßt man unter Rühren eine Lösung von 8.4 g (75 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 75 ml *tert*-Butylalkohol zutropfen. Nach dreitägigem Rühren unter Feuchtigkeitsausschluß wird hydrolysiert, der Etherextrakt mit Wasser gewaschen, getrocknet und i. Vak. vom Ether befreit. Man erhält ein gelbes Öl, das schichtchromatographisch gereinigt wird (Chromatotron/4 mm SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Ethylacetat 10:1). Ausb. 11.5 g (64%). – IR (Film): 3450, 3070, 3040, 2930, 2860, 2250, 1605, 1590, 1495, 1455, 1385, 1310, 1290, 1260, 1240, 1160, 1105, 1040, 875, 750, 695 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 90 MHz): δ = 6.5–7.3 (m, Ar-H), 4.10 (s, 3-H), 3.80 (t, ArOCH<sub>2</sub>), 3.40 (t, CH<sub>2</sub>O), 2.5 (m, OH), 1.0–1.7 (m, restl. aliph. H).

C<sub>26</sub>H<sub>33</sub>NO<sub>3</sub> (407.6) Ber. C 76.62 H 8.16 N 3.44 Gef. C 76.63 H 8.17 N 3.20

*Allgemeine Synthesevorschrift für die Epoxide 7a–c*: Zur Lösung der Epoxyalkohole **22** und wasserfreiem Triethylamin in absol. Ether tropft man langsam unter Eiskühlung Fumarsäurechlorid-monomethylester (FCMM) in 10 ml Ether. Das Gemisch wird anschließend 1 h bei Raumtemp. gerührt und dann mit 20 ml Wasser hydrolysiert. Nach Extraktion mit Ether wird die organische Phase mit 5proz. Salzsäure, 5proz. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und Wasser gewaschen. Trocknen über MgSO<sub>4</sub> und Abddestillieren des Lösungsmittels ergibt ein gelbes Öl. Durch Kristallisation erhält man farblose Kristalle der Epoxide **7**.

*Fumarsäure*-[2-[2-(3-cyan-*trans*-3-phenyl-2-oxiranyl)phenoxy]ethylester]-methylester (**7a**): Ansatz: 2.0 g (7.1 mmol) **22a**; 1.42 g (14.0 mmol) N(Et)<sub>3</sub>; 15 ml absol. Ether; 1.04 g (7.1 mmol) FCMM. Ausb. 2.4 g (86%); Schmp. 63 °C (Ether/Hexan). – IR (KBr): 3070, 2960, 2880, 2250, 1730, 1605, 1595, 1495, 1455, 1300, 1150, 1035, 975, 875, 755 cm<sup>-1</sup>. – UV (EtOH): λ<sub>max</sub> (ε) = 281 (4100), 275 nm (2800, sh). – <sup>1</sup>H-NMR: Tab. 5.

C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>6</sub> (393.4) Ber. C 67.16 H 4.87 N 3.56 Gef. C 66.85 H 4.55 N 3.56

*Fumarsäure*-[3-[2-(3-cyan-*trans*-3-phenyl-2-oxiranyl)phenoxy]propylester]-methylester (**7b**): Ansatz: 2.75 g (9.3 mmol) **22b**; 1.9 g (18.8 mmol) N(Et)<sub>3</sub>; 20 ml absol. Ether; 1.4 g (9.4 mmol) FCMM. Ausb. 3.5 g (92%); Schmp. 88 °C (Methanol). – IR (KBr): 3080, 3040, 2250, 1720, 1605, 1495, 1460, 1440, 1380, 1330, 1265, 1160, 1010, 980, 755, 700 cm<sup>-1</sup>. – UV (EtOH): λ<sub>max</sub> (ε) = 281 (4150), 275 nm (2700, sh). – <sup>1</sup>H-NMR: Tab. 5.

C<sub>23</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>6</sub> (407.4) Ber. C 67.80 H 5.20 N 3.44 Gef. C 67.56 H 5.23 N 3.36

*Fumarsäure*-[11-[2-(3-cyan-*trans*-3-phenyl-2-oxiranyl)phenoxy]undecylester]-methylester (**7c**): Ansatz: 6.1 g (15 mmol) **22c**; 3.0 g (30 mmol) N(Et)<sub>3</sub>; 10 ml absol. Ether; 2.2 g (15 mmol) FCMM. Ausb. 7.7 g (98%); Schmp. 40–41 °C (Hexan/Ether). – IR (KBr): 3070, 2930, 2860, 2250, 1725, 1645, 1605, 1590, 1495, 1455, 1450, 1385, 1305, 1260, 1155, 1010, 970, 875, 755, 695 cm<sup>-1</sup>. – UV (EtOH): λ<sub>max</sub> (ε) = 281 (4500), 275 nm (4200, sh). – <sup>1</sup>H-NMR: Tab. 5.

C<sub>31</sub>H<sub>37</sub>NO<sub>6</sub> (519.6) Ber. C 71.65 H 7.18 N 2.70 Gef. C 71.40 H 7.24 N 2.93

*2-(10-Bromdecyloxy)benzaldehyd (23)*: Zur Suspension von 69.0 g (0.5 mol) sehr fein pulverisiertem  $K_2CO_3$  in 350 ml wasserfreiem DMF läßt man unter Rühren 61.0 g (0.5 mol) **11** einfließen. Nach 4 h gibt man schnell 250.0 g (0.83 mol) 1,10-Dibromdecan zu und läßt weitere 24 h rühren. Im Anschluß an die Hydrolyse mit 400 ml Wasser extrahiert man mit Ether. Die organische Phase wird durch Ausschütteln mit 5proz. Natronlauge von überschüssigem **11** befreit, mit Wasser gewaschen und schließlich über  $MgSO_4$  getrocknet. Man entfernt das Lösungsmittel und destilliert das nicht umgesetzte Dibromid i. Vak. bei max. 180°C Badtemp. ab (108.0 g, Sdp. 110°C/0.05 Torr). Aus Ether scheiden sich 18.5 g (9.7%) des Dialdehyds **25** kristallin ab. Der Filtratrückstand (132.0 g, 77%) besteht zu > 95% aus **23**. Eine reine Probe von **23** erhält man durch Destillation (Sdp. 200–205°C/0.05 Torr). Allerdings kann bei zu hoher Badtemp. durch HBr-Eliminierung 2-(9-Decenyloxy)benzaldehyd entstehen. – IR ( $CCl_4$ ): 2930, 2860, 1690, 1600, 1460, 1385, 1285, 1240, 1160, 1100, 1040, 840, 760, 650  $cm^{-1}$ . –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 90 MHz):  $\delta$  = 10.37 (s, CHO), 6.7–7.7 (m, Ar-H), 3.93 (t, 1-H), 3.27 (t, 10-H), 1.1–2.0 (m, 2-H bis 9-H).

$C_{17}H_{25}BrO_2$  (341.3) Ber. C 59.83 H 7.38 Gef. C 60.08 H 7.40

*(2E)-3-[2-(10-Bromdecyloxy)phenyl]-2-propensäure-methylester (24)*: Zu 2.64 g (0.11 mol) Natriumhydrid in 250 ml wasserfreiem Benzol tropft man unter Rühren und Kühlen 18.2 g (0.1 mol) (Dimethoxyphosphoryl)essigsäure-methylester. Nach beendeter Zugabe rührt man noch 3 h bei Raumtemp., tropft sodann 34.1 g (0.1 mol) **23** in 100 ml absol. Benzol zu und läßt weitere 5 h rühren. Zur Aufarbeitung hydrolysiert man vorsichtig mit Eiswasser, säuert die Reaktionsmischung mit verd. Salzsäure an und extrahiert mit Ether. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen und über  $MgSO_4$  getrocknet. Die Aufarbeitung des öligen Rückstandes erfolgt säulenchromatographisch (Cyclohexan/Ether (7:1)). Ausb. 25.4 g (64%); Schmp. 35°C (Hexan/Ether). – IR (KBr): 2930, 2850, 1715, 1625, 1600, 1490, 1455, 1430, 1320, 1270, 1190, 1160, 1010, 990, 860, 750  $cm^{-1}$ . –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 90 MHz):  $\delta$  = 7.77 (d, CH=CE), 6.6–7.4 (m, Ar-H), 6.33 (d, C=CHE,  $J_{AB}$  = 16 Hz), 3.93 (t,  $OCH_2$ ), 3.67 (s,  $OCH_3$ ), 3.28 (t,  $CH_2Br$ ), 1.1–2.1 (m, restl. aliph. H).

*(2E)-3-[2-[10-(2-Formylphenoxy)decyloxy]phenyl]-2-propensäure-methylester (26)*

a) *Syntheseweg I*: Zur Suspension von 6.9 g (0.05 mol) sehr fein pulverisiertem  $K_2CO_3$  in 50 ml wasserfreiem DMF fügt man unter Rühren 6.1 g (0.05 mol) **11**, nach 3 h 19.9 g (0.05 mol) **24** zu und läßt sodann weitere 48 h rühren. Nach der Hydrolyse mit 50 ml Wasser extrahiert man mit Ether. Die organische Phase wird durch Ausschütteln mit 5proz. Natronlauge von nicht umgesetztem **11** befreit, mit Wasser gewaschen und schließlich über  $MgSO_4$  getrocknet. Der ölige Rückstand wird anschließend säulenchromatographisch aufgearbeitet (Cyclohexan/Ether (5:1)). Ausb. 14.8 g (68%); Schmp. 40°C (Hexan/Ether). – IR (KBr): 2930, 2850, 1710, 1690, 1630, 1600, 1490, 1460, 1385, 1320, 1245, 1190, 1170, 1100, 760  $cm^{-1}$ . –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 90 MHz):  $\delta$  = 10.57 (s, CHO), 7.83 (d, CH=CE), 6.6–7.7 (m, Ar-H), 6.38 (d, C=CHE,  $J_{AB}$  = 15.5 Hz), 3.75–4.05 (m, Ar- $OCH_2$ ), 3.63 (s,  $OCH_3$ ), 1.1–2.0 (m, restl. aliph. H).

$C_{27}H_{34}O_5$  (438.6) Ber. C 73.94 H 7.81 Gef. C 73.68 H 7.70

b) *Syntheseweg II*: Zu 1.98 g (83 mmol) Natriumhydrid in 200 ml wasserfreiem Benzol tropft man unter Rühren bei 0°C 13.6 g (75 mmol) (Dimethoxyphosphoryl)essigsäure-methylester. Nach beendeter Zugabe rührt man noch 3 h bei Raumtemp., überführt das Reagenz unter Stickstoffatmosphäre in einen Tropftrichter und läßt es langsam in die gerührte Lösung von 38.2 g (0.1 mol) **25**<sup>25</sup> in 250 ml absol. Benzol eintropfen. Nach sechsständiger Reaktionsdauer hydrolysiert man vorsichtig mit Eiswasser und säuert schließlich mit verd. Salzsäure an. Es wird mit Ether ausgeschüttelt, mit Wasser gewaschen und über  $MgSO_4$  getrocknet. Der ölige Rückstand wird säulenchromatographisch (Cyclohexan/Ether (5:1)) vorgereinigt. Das Produkt kann anschließend aus den angereicherten Fraktionen kristallisiert werden. Ausb. 27.8 g (85%).

(2E)-3-[2-(10-[2-(3-Cyan-trans-3-phenyl-2-oxiranyl)phenoxy]decyloxy)phenyl]-2-propensäure-methylester (8): Zu der Lösung aus 27.8 g (63 mmol) **26** und 14.7 g (75 mmol) 2-Brom-2-phenylacetonitril in 100 ml wasserfreiem *tert*-Butylalkohol und 10 ml absol. Benzol tropft man unter Rühren eine Lösung von 8.4 g (75 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 75 ml *tert*-Butylalkohol langsam zu. Nach dreitägigem Rühren unter Feuchtigkeitsausschluß wird hydrolysiert und mit viel Ether extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, getrocknet und dann i. Vak. vom Ether befreit. Es hinterbleibt ein gelbes Öl, das säulenchromatographisch (Cyclohexan/Ether (7:1)) aufgearbeitet wird. Ausb. 28.3 g (81%). – IR (CCl<sub>4</sub>): 3070, 3040, 2930, 2860, 2250, 1720, 1600, 1485, 1450, 1435, 1380, 1315, 1250, 1190, 1170, 1100, 1000, 900 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR: Tab. 6.

C<sub>35</sub>H<sub>39</sub>NO<sub>5</sub> (553.7) Ber. C 75.92 H 7.10 N 2.52 Gef. C 75.61 H 7.07 N 2.66

(2E)-3-[4-[10-(4-Formylphenoxy)decyloxy]phenyl]-2-propensäure-methylester (28): Zu 1.98 g (83 mmol) Natriumhydrid in 200 ml wasserfreiem Benzol tropft man unter Rühren und Kühlen 13.6 g (75 mmol) (Dimethoxyphosphoryl)essigsäure-methylester. Man rührt noch 3 h bei Raumtemp., überführt das Reagenz unter Stickstoffatmosphäre in einen Tropftrichter und läßt es langsam in die gerührte Lösung von 38.2 g (0.1 mol) **27**<sup>26)</sup> in 250 ml absol. Benzol eintropfen. Nach sechsständiger Reaktionsdauer hydrolysiert man vorsichtig mit Eiswasser und säuert mit Salzsäure an. Nach Extraktion mit Dichlormethan wird die organische Phase mit Wasser gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Der feste Rückstand wird säulenchromatographisch (CHCl<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5:1)) vorgereinigt. Das Produkt kann anschließend durch wiederholte Chromatographie angereicherter Fraktionen gereinigt werden. Ausb. 23.3 g (53%); Schmp. 99°C (Methanol). – IR (KBr): 2940, 2920, 2850, 1725, 1685, 1600, 1510, 1475, 1290, 1255, 1205, 1170, 1010, 830, 820 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 90 MHz): δ = 9.80 (s, CHO), 7.3–7.7 (m, Ar-H, CH=CE), 6.20 (d, C=CH, J<sub>AB</sub> = 16 Hz), 3.8–4.1 (m, OCH<sub>2</sub>), 3.70 (s, OCH<sub>3</sub>), 1.1–1.9 (m, restl. aliphat. H). C<sub>27</sub>H<sub>34</sub>O<sub>5</sub> (438.6) Ber. C 73.94 H 7.81 Gef. C 73.40 H 7.72

(2E)-3-[4-(10-[4-(3-Cyan-trans-3-phenyl-2-oxiranyl)phenoxy]decyloxy)phenyl]-2-propensäure-methylester (9): In die Lösung aus 13.1 g (29.9 mmol) **28** und 8.8 g (44.9 mmol) 2-Brom-2-phenylacetonitril in 100 ml wasserfreiem Benzol tropft man unter Rühren 5.02 g (44.9 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 45 ml *tert*-Butylalkohol langsam ein. Nach dreitägigem Rühren unter Feuchtigkeitsausschluß wird hydrolysiert und mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels hinterbleibt ein fester Rückstand, der säulenchromatographisch (CHCl<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10:1)) aufgearbeitet wird. Ausb. 9.5 g (57%); Schmp. 122°C (Methanol). – IR (KBr): 2930, 2860, 1720, 1635, 1605, 1515, 1450, 1305, 1290, 1255, 1210, 1175, 1015, 830, 825, 750 cm<sup>-1</sup>. – UV (CH<sub>3</sub>CN): λ<sub>max</sub> (ε) = 309 (3200), 298 (3100), 286 (3000, sh), 273 (2600, sh), 267 nm (2400). – <sup>1</sup>H-NMR: Tab. 6.

C<sub>35</sub>H<sub>39</sub>NO<sub>5</sub> (553.7) Ber. C 75.92 H 7.10 N 2.53 Gef. C 75.83 H 7.07 N 2.65

2,2'-[*m*-Phenylenbis(oxydecamethylenoxy)]dibenzaldehyd (29): Man erhitzt 29.0 g (0.21 mol) sehr fein pulverisiertes K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 11.55 g (0.105 mol) Resorcin und 150 ml wasserfreies DMF 3 h unter Rühren auf 60°C und tropft zu diesem Gemisch eine Lösung aus 70.0 g (0.21 mol) **23** in 100 ml absol. DMF langsam zu. Nach 36 h hydrolysiert man mit 200 ml Wasser und extrahiert mit Dichlormethan. Das nicht umgesetzte Resorcin sowie als Nebenprodukt entstandener Monoether werden durch Ausschütteln mit 5proz. Natronlauge entfernt. Man wäscht die organische Phase mit Wasser, trocknet über MgSO<sub>4</sub> und destilliert das Lösungsmittel unter vermindertem Druck ab. Das Rohprodukt wird durch Filtration über eine kurze Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Säule (neutral, Hexan/Ether (1:1)) von polymerem Material befreit und anschließend schichtchromatographisch aufgetrennt (Chromatotron/4 mm SiO<sub>2</sub>, Petrolether/Ether 2:1). Ausb. 49.0 g (74%). – IR (Film): 2930, 2860, 2750, 1690, 1600, 1540, 1480, 1470, 1455, 1385, 1300, 1285, 1230, 1180, 1155, 1035 cm<sup>-1</sup>. –

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 90 MHz):  $\delta = 10.30$  (s, CHO), 7.60, 7.30, 6.7–6.9, 6.2–6.4 (jeweils m, Ar-H), 3.92 (m,  $\text{OCH}_2$ ), 3.77 (t,  $\text{OCH}_2$ ), 1.1–2.0 (m, restl. aliph. H).

$\text{C}_{40}\text{H}_{54}\text{O}_6$  (630.9) Ber. C 76.16 H 8.63 Gef. C 76.48 H 8.50

(2E)-3-{2-[10-(3-[10-(2-Formylphenoxy)decyloxy]phenoxy)decyloxy]phenyl}-2-propensäuremethylester (30): Zu 2.23 g (93.4 mmol) Natriumhydrid in 200 ml wasserfreiem Benzol tropft man unter Rühren und Kühlen 14.1 g (77.4 mmol) (Dimethoxyphosphoryl)essigsäure-methylester. Nach beendeter Zugabe rührt man noch 3 h bei Raumtemp. und tropft dann die Suspension langsam in eine gerührte, auf 50°C erwärmte Lösung von 49.0 g (77.7 mmol) 29 in 100 ml absol. Benzol. Nach 1 h Rühren hydrolysiert man mit Wasser, säuert mit verd. Salzsäure an und extrahiert mit Ether. Der ölige Rückstand der organischen Phase wird säulenchromatographisch (Cyclohexan/Ether (5:1)) aufgearbeitet. Ausb. 26.4 g (50%). – IR ( $\text{CCl}_4$ ): 2930, 2850, 1720, 1690, 1630, 1600, 1485, 1385, 1320, 1270, 1240, 1160, 1080, 1040, 780, 750  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 90 MHz):  $\delta = 10.33$  (s, CHO), 7.77 (d,  $\text{CH}=\text{CE}$ ,  $J_{\text{AB}} = 16$  Hz), 6.6–7.4, 6.1–6.3 (jeweils m, Ar-H), 6.33 (d, C=CH), 3.6–4.0 (m,  $\text{OCH}_2$ ), 3.60 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 1.1–1.9 (m, restl. aliph. H).

$\text{C}_{43}\text{H}_{58}\text{O}_7$  (686.9) Ber. C 75.19 H 8.51 Gef. 75.31 H 8.12

(2E)-3-{2-[10-(3-[10-(2-[3-Cyan-trans-3-phenyl-2-oxiranyl]phenoxy)decyloxy]phenoxy)decyloxy]phenyl}-2-propensäuremethylester (10): Zu dem Gemisch aus 6.9 g (10 mmol) 30 und 2.94 g (15 mmol) 2-Brom-2-phenylacetonitril in 50 ml wasserfreiem *tert*-Butylalkohol und 10 ml absol. Benzol tropft man unter Rühren eine Lösung von 1.58 g (15 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 17 ml *tert*-Butylalkohol langsam zu. Nach dreitägigem Rühren unter Feuchtigkeitsausschluss wird hydrolysiert und mit viel Ether extrahiert. Nach üblicher Aufarbeitung hinterbleibt ein gelbes Öl, das durch mehrfach wiederholte Chromatographie gereinigt wurde. Man erhält ein Produkt, das laut  $^1\text{H-NMR}$  zu ca. 95% rein ist. – IR ( $\text{CCl}_4$ ): 2930, 2860, 1690, 1675, 1600, 1490, 1470, 1390, 1295, 1250, 1200, 1165, 1015, 845, 770, 720  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ : Tab. 6.

(2 $\alpha$ ,3 $\alpha$ ,9 $\beta\beta$ )-2,3,3 $\alpha$ ,9 $\beta$ -Tetrahydro-2-phenyl-4H-furo[3,2-c][1]benzopyran-2-carbonitril (32a) und das (2 $\alpha$ ,3 $\alpha\beta$ ,9 $\beta\beta$ )-Isomere 33a: 300 mg (1.08 mmol) 4a werden in 10 ml Isooctan im zugeschmolzenen Glasrohr 9 h auf 175°C erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand schichtchromatographisch (Petrolether/Ether (3:2)) aufgearbeitet. Man isoliert neben 180 mg des Edukts 4a und seines *cis*-Isomeren *cis*-4a (6:1) 90 mg (75%, bez. auf 40% Umsatz) der beiden Cycloaddukte 32a und 33a (2:1) als kristallines Gemisch. – IR (KBr): 3035, 3000, 2970, 2880, 2250, 1610, 1580, 1490, 1450, 1390, 1310, 1210, 1110, 1000, 990, 950, 900, 760, 730, 700, 640, 610  $\text{cm}^{-1}$ . – UV (EtOH):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 283 (2000), 275 (2270), 217 nm (10900, sh). – MS:  $m/e = 277$  ( $\text{M}^+$ , 100%), 231 (4), 203 (2), 157 (4), 148 (52), 131 (35), 119 (18), 105 (9), 77 (14), 55 (33). –  $^1\text{H-NMR}$ : Tab. 7.

$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{NO}_2$  (277.3) Ber. C 77.96 H 5.45 N 5.07 Gef. C 77.96 H 5.20 N 5.19

(2 $\alpha$ ,3 $\alpha\alpha$ ,10 $\beta\beta$ )-2,3,3 $\alpha$ ,4,5,10 $\beta$ -Hexahydro-2-phenylfuro[3,2-d][1]benzoxepin-2-carbonitril (32b): 200 mg (0.69 mmol) 4b werden in 10 ml Isooctan im Einschlußrohr 8 h auf 180°C erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wird der ölige Rückstand schichtchromatographisch (Cyclohexan/Ether (10:1)) aufgearbeitet. Fraktion 1 besteht aus den isomeren Epoxiden 4b und *cis*-4b im Verhältnis 9:1 (140 mg). Fraktion 2 liefert nach erneuter Chromatographie (Petrolether/Ether (1:1)) das Cycloadditionsprodukt 32b; nach Kristallisation aus Methanol 40 mg (67%, bez. auf 30% Umsatz). Schmp. 144–145°C (Methanol). – IR (KBr): 3060, 2940, 2250, 1605, 1580, 1485, 1450, 1360, 1320, 1280, 1250, 1230, 1190, 1050, 940, 770, 725, 705  $\text{cm}^{-1}$ . – UV (EtOH):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 271 (830), 264 (900), 258 (760), 250 (520, sh), 244 nm (340, sh). – MS:  $m/e = 291$  ( $\text{M}^+$ , 100%), 263 (4), 246 (2), 236 (4), 230 (2), 197 (26), 168 (6), 162 (41), 154 (13), 145 (7), 134 (87), 121 (33), 115 (11), 105 (19), 91 (9), 77 (26), 69 (67). –  $^1\text{H-NMR}$ : Tab. 7.

$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{NO}_2$  (291.3) Ber. C 78.33 H 5.88 N 4.81 Gef. C 78.19 H 5.76 N 4.59

Tab. 7. <sup>1</sup>H-NMR-Daten der Cycloaddukte **32**, **33** und **34**

Verb.	δ-Werte <sup>a,b</sup>										J(Hz)				
	3 <sub>a</sub> -H	3 <sub>b</sub> -H	4-H	5-H	6 <sub>a</sub> -H	6 <sub>b</sub> -H	7 <sub>a</sub> -H	7 <sub>b</sub> -H	8-H	9-H	Ar-H	4,5	3 <sub>a</sub> ,4	3 <sub>b</sub> ,4	3 <sub>a</sub> ,3 <sub>b</sub>
<b>32a</b> <sup>c</sup>	2.57	2.72	2.42	4.98	4.52	4.28	—	—	—	—	6.8–7.6	10.6	6.9	12.2	12.2
<b>33a</b> <sup>c</sup>	2.09	3.08	2.96	5.33	3.71	4.13	—	—	—	—	6.8–7.6	6.3	5.9	8.1	13.5
<b>32b</b> <sup>c</sup>	2.66	2.76	2.1	5.26	3.58	4.46	2.01	2.18	—	—	6.9–7.7	10.1	7.5	11.2	13.0
<b>32c</b> <sup>d</sup>	2.65	2.72	2.00	5.38	4.13	4.22	1.34	—	2.1	—	7.1–7.7	9.8	8.5	10.5	13.0
<b>33c</b> <sup>d</sup>	e)	e)	e)	6.05	e)	e)	e)	e)	—	—	e)	8.5	e)	e)	e)
<b>34c</b> <sup>d</sup>	2.89	2.70	e)	5.40	e)	e)	e)	e)	—	—	e)	10.0	5.6	11.0	12.6
<b>32d</b> <sup>d</sup>	2.62	2.67	2.15	5.44	4.19	4.39	1.4	—	2.5	6.9–7.8	7.9	6.1	6.1	9.8	13.0
<b>33d</b> <sup>d</sup>	e)	2.85	e)	6.00	e)	e)	e)	e)	e)	e)	e)	7.7	e)	7.0	13.0
<b>34d</b> <sup>d</sup>	2.96	2.6	e)	5.34	e)	e)	e)	e)	e)	e)	e)	8.7	6.7	e)	13.0

a) Die Atombezeichnung (s. Formel **32**) entspricht nicht der korrekten Nomenklatur. — b) CDCl<sub>3</sub>. — c) 360 MHz. — d) 250 MHz. — e) Signal verdeckt.

 Tab. 8. <sup>1</sup>H-NMR-Daten der Addukte **37**–**40** (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz)

Verb.	δ-Werte <sup>a)</sup>										J(Hz)		
	3-H	4-H	5-H	OCH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> C=C	CH=C	C=CH <sub>2</sub>	Ar-H	6-H, 9-H	7-H, 8-H	10-H	3,4	4,5
<b>37a</b>	4.15	4.22	6.05	4.71	s. OCH <sub>2</sub>	6.12	5.33/5.47	6.8–7.7	—	—	—	8.0	7.1
<b>37b</b>	4.15	4.24	6.03	4.23	2.67	5.97	5.17/5.27	6.8–7.9	—	—	—	8.0	7.1
<b>38a</b>	3.93	4.17	5.71	4.56	s. OCH <sub>2</sub>	5.89	5.21/5.32	6.8–7.9	—	—	—	10.0	6.0
<b>38b</b>	4.01	4.13	5.75	4.2	2.44	5.78	4.95/4.99	6.8–7.9	—	—	—	10.0	6.0
<b>39a</b>	2.87	2.92	5.67	4.62	s. OCH <sub>2</sub>	6.07	5.31/5.43	6.9–7.7	1.55/1.59	1.07/1.24	1.34 H <sub>a</sub>	7.5	6.9
<b>39b</b>	2.87	2.92	5.65	4.11	2.59	5.94	5.17/5.24	6.9–7.7	1.56/1.59	1.08/1.25	0.57 H <sub>a</sub> 1.34 H <sub>b</sub>	7.5	6.9
<b>40a</b>	2.38	2.25	5.3	4.6	s. OCH <sub>2</sub>	5.9	5.14/5.25	6.9–7.7	2.52/2.67	0.9–1.4	0.57 H <sub>a</sub> 2.31 H <sub>b</sub>	9.1	9
<b>40b</b>	2.42	2.29	5.2	4.1	2.6	5.9	5.2	6.9–7.7	2.52/2.68	0.9–1.4 (u. 10-H <sub>a</sub> ) 0.9–1.4 (u. 10-H <sub>b</sub> )	2.29 H <sub>b</sub>	8	9.2

a) Die Atombezeichnung (s. Formel **37** und **39**) entspricht nicht der korrekten Nomenklatur.

**Thermolyse des Oxirans 4c:** 200 mg (0.65 mmol) **4c** werden in 25 ml Brombenzol im zugeschmolzenen Glasrohr 8 h auf 240°C erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand schichtchromatographisch (Cyclohexan/Ether (10:1)) aufgetrennt. Neben 80 mg der isomeren Epoxide **4c** und *cis-4c* (8:1) erhält man 25 mg (21%, bezogen auf umgesetztes **4c**) der Cycloaddukte **32c**, **33c** und **34c** im Verhältnis 8:0.1:1. Durch fraktionierende Kristallisation aus Methanol erhält man reines (*2a,3aa,11bβ*)-2,3,3a,5,6,11b-Hexahydro-2-phenyl-4H-furo[3,2-e][1]benzoxocin-2-carbonitril (**32c**); Schmp. 127°C (Methanol). – IR (KBr): 2960, 2920, 2860, 2250, 1600, 1580, 1490, 1450, 1240, 1220, 1030, 990, 770, 730, 700 cm<sup>-1</sup>. – UV (EtOH): λ<sub>max</sub> (ε) = 271 (900), 264 (1100), 258 (900), 250 (620, sh), 244 nm (390, sh). – <sup>1</sup>H-NMR: Tab. 7.

C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>2</sub> (305.4) Ber. C 78.66 H 6.27 N 4.59 Gef. C 78.46 H 6.05 N 4.83

**33c, 34c:** <sup>1</sup>H-NMR: Tab. 7.

**Thermolyse des Oxirans 4d:** 300 mg (0.94 mmol) **4d** werden in 30 ml Brombenzol im zugeschmolzenen Glasrohr 8 h auf 240°C erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. liefert die schichtchromatographische Aufarbeitung (Cyclohexan/Ether (10:1)) 110 mg der isomeren Epoxide **4d** und *cis-4d* (9:1) sowie 20 mg (11%, bez. auf 63% Umsatz) eines Gemisches aus **32d**, **33d** und **34d** (7:0.1:1). – <sup>1</sup>H-NMR: Tab. 7.

C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>2</sub> (319.4) Ber. C 78.97 H 6.63 N 4.39 Gef. C 78.91 H 6.43 N 4.62

**Umsetzung von 4a mit N-Phenylmaleinimid (NPMI):** 100 mg (0.36 mmol) **4a** werden mit 260 mg (1.5 mmol) NPMI 14 h in 2 ml Brombenzol auf 120°C erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand schichtchromatographisch aufgetrennt (Petrol-ether/Ether (3:2)). Die Zone mit dem kleinsten R<sub>F</sub>-Wert enthält 150 mg (87%) eines 3:1-Gemisches von **37a** und **38a**. Durch fraktionierende Kristallisation aus Methanol erhält man reines (*1α,3β,3aβ,6aβ*)-3,3a,4,5,6,6a-Hexahydro-4,6-dioxo-1,5-diphenyl-3-[2-(2-propenyloxy)phenyl]-1H-furo[3,4-c]pyrrol-1-carbonitril (**37a**); Schmp. 169°C (Methanol). – IR (KBr): 3060, 2920, 1725, 1600, 1495, 1380, 1200, 1020, 760, 695 cm<sup>-1</sup>. – UV (CH<sub>3</sub>CN): λ<sub>max</sub> (ε) = 280 (2520, sh), 274 (2700), 220 nm (21000, sh). – MS: m/e = 450 (M<sup>+</sup>, 100%), 423 (6), 383 (4), 328 (8), 288 (12), 236 (10), 203 (52), 169 (50), 131 (28), 121 (48), 105 (42), 93 (15), 77 (34). – <sup>1</sup>H-NMR: Tab. 8.

C<sub>28</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (450.5) Ber. C 74.65 H 4.92 N 6.22 Gef. C 74.13 H 4.66 N 6.18

**38a:** <sup>1</sup>H-NMR: Tab. 8.

**Umsetzung von 4b mit NPMI:** 100 mg (0.34 mmol) **4b** werden mit 300 mg (1.7 mmol) NPMI 14 h in 2 ml Brombenzol auf 120°C erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand schichtchromatographisch (Petrol-ether/Ether (3:2)) aufgetrennt. Die unterste Zone enthält 130 mg (81%) eines Gemisches von **37b** und **38b** (3:1). – <sup>1</sup>H-NMR: Tab. 8.

C<sub>29</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (464.5) Ber. C 74.98 H 5.21 N 6.03 Gef. C 74.91 H 5.10 N 6.32

**Umsetzung von 4a mit Norbornen:** Die Lösung aus 277 mg (1.0 mmol) **4a** in 2 ml Norbornen wird im zugeschmolzenen Glasrohr 12 h auf 180°C erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Dipol-aphils i. Vak. wird der Rückstand schichtchromatographisch (Petrol-ether/Ether (3:2)) aufgetrennt. Die Zone mit dem kleinsten R<sub>F</sub>-Wert enthält 190 mg (51%) eines Gemisches aus **39a** und **40a** (3:1) als farbloses Öl. – MS: m/e = 371 (M<sup>+</sup>, 63%), 329 (22), 304 (38), 277 (8), 250 (48), 237 (31), 221 (53), 209 (49), 199 (49), 163 (26), 131 (41), 105 (36), 91 (29), 80 (62), 77 (100). – <sup>1</sup>H-NMR: Tab. 8.

C<sub>25</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>2</sub> (371.5) Ber. C 80.83 H 6.78 N 3.77 Gef. C 80.92 H 7.03 N 3.75

**Umsetzung von 4b mit Norbornen:** Die Lösung aus 100 mg (0.34 mmol) **4b** in 2 ml Norbornen wird im zugeschmolzenen Glasrohr 12 h auf 180°C erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Dipola-

rophils i. Vak. trennt man den Rückstand schichtchromatographisch auf (Petrolether/Ether (3:2)). Die unterste Zone enthält 80 mg (60%) eines Gemisches aus **39b** und **40b** (3:1). – <sup>1</sup>H-NMR: Tab. 8.

C<sub>26</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>2</sub> (385.5) Ber. C 81.01 H 7.06 N 3.63 Gef. C 80.71 H 6.91 N 3.67

(2α,3β,3αα,9bβ)-2-Cyan-2,3,3a,9b-tetrahydro-2-phenyl-4H-furo[3,2-c][1]benzopyran-3-carbonsäure-methylester (**44a**): 500 mg (1.49 mmol) **5a** werden in 30 ml Isooctan im zugeschmolzenen Glasrohr 5 h auf 170 °C erhitzt. Präp. DC (Cyclohexan/Ether (10:1)) ergibt 140 mg des Edukts **5a** und seines cis-Isomeren cis-**5a** (10:1). Aus Zone 1 (R<sub>F</sub> = 0.5) isoliert man 350 mg (97%, bezogen auf Umsatz) eines 8:1-Gemisches der Isomeren **44a** und **45a**. Durch fraktionierende Kristallisation aus Methanol erhält man reines **44a**. Schmp. 171–172 °C (Methanol). – IR (KBr): 2960, 1740, 1610, 1580, 1480, 1455, 1430, 1360, 1320, 1270, 1200, 1050, 985, 750, 695 cm<sup>-1</sup>. – UV (EtOH): λ<sub>max</sub> (ε) = 283 (2100), 276 (2350), 268 (1820, sh), 257 nm (850, sh). – <sup>1</sup>H-NMR: Tab. 9.

C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>4</sub> (335.4) Ber. C 71.63 H 5.11 N 4.18 Gef. C 71.52 H 4.90 N 3.99

**45a**: <sup>1</sup>H-NMR: Tab. 9.

(2α,3β,3αα,11bβ)-2-Cyan-2,3,3a,5,6,11b-hexahydro-2-phenyl-4H-furo[3,2-e][1]benzoxocin-3-carbonsäure-methylester (**44b**): 200 mg (0.55 mmol) **5b** werden in 60 ml Isooctan 7 h im zugeschmolzenen Glasrohr auf 215 °C erhitzt. Durch präp. DC (Petrolether/Ether (3:2)) isoliert man 85 mg eines 4:1-Gemisches der Oxirane **5b** und cis-**5b** sowie 65 mg (56%, bez. auf Umsatz) des Cycloaddukts **44b**. Schmp. 188 °C (Methanol). – IR (KBr): 2960, 2930, 1870, 1740, 1490, 1450, 1380, 1250, 1230, 1175, 1060, 1040, 1005, 770, 740, 700 cm<sup>-1</sup>. – UV (Ethanol): λ<sub>max</sub> (ε) = 271 (840), 264 (1000), 258 (810), 251 nm (530). – <sup>1</sup>H-NMR: Tab. 9.

C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>4</sub> (363.4) Ber. C 72.71 H 5.82 N 3.85 Gef. C 72.66 H 5.86 N 3.91

(2α,2β,3αα,13bβ)-2-Cyan-2,3,3a,5,6,7,8,13b-octahydro-2-phenyl-4H-furo[3,2-g][1]benzoxocin-3-carbonsäure-methylester (**44c**): 200 mg (0.51 mmol) **5c** werden in 60 ml Isooctan 8 h im zugeschmolzenen Glasrohr auf 240 °C erhitzt. Durch präp. DC (Petrolether/Ether (3:2)) isoliert man 90 mg eines 4:1-Gemisches von **5c** und cis-**5c**. In einer weiteren Zone befinden sich 80 mg (73%, bez. auf Umsatz) des Cycloaddukts **44c**. Schmp. 157 °C (Methanol). – IR (KBr): 2940, 2860, 1750, 1605, 1490, 1450, 1380, 1315, 1280, 1250, 1170, 1010, 755, 700 cm<sup>-1</sup>. – UV (EtOH): λ<sub>max</sub> (ε) = 278 (2400), 273 (2600), 258 nm (1250, sh). – <sup>1</sup>H-NMR: Tab. 9.

C<sub>24</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>4</sub> (391.5) Ber. C 73.63 H 6.44 N 3.59 Gef. C 73.72 H 6.33 N 3.64

(12α,13α,15β,20β)-13-Cyan-2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13-dodecahydro-13-phenyl-12,15-methano-15H-1,14-dioxabenzop[cycloheptadecin-20-carbonsäure-methylester (**46d**): 200 mg (0.43 mmol) **5d** werden in 50 ml Isooctan 10.5 h im zugeschmolzenen Glasrohr auf 230 °C erhitzt. Durch präp. DC (Petrolether/Ether (3:2)) isoliert man 120 mg eines 4:1-Gemisches von **5d** und cis-**5d**. In einer weiteren Zone befinden sich 60 mg (75%, bez. auf Umsatz) der Cycloaddukte **46d** und **44d** (10:1). Fraktionierende Kristallisation aus Methanol ergibt reines **46d**. Schmp. 98–99 °C (Methanol). – IR (KBr): 2935, 2860, 1740, 1605, 1495, 1455, 1385, 1290, 1250, 1200, 1170, 1030, 760, 700 cm<sup>-1</sup>. – UV (EtOH): λ<sub>max</sub> (ε) = 278 (3300), 272 (3500), 215 nm (14100, sh). – MS: m/e = 461 (M<sup>+</sup>, 100%), 434 (7), 402 (5), 388 (4), 375 (4), 361 (4), 330 (4), 298 (4), 280 (4), 256 (11), 237 (5), 210 (10), 188 (15), 163 (15), 146 (14), 131 (22), 121 (48), 115 (31), 105 (68), 95 (30), 81 (33), 77 (41), 67 (30), 55 (82). – <sup>1</sup>H-NMR: Tab. 9.

C<sub>29</sub>H<sub>35</sub>NO<sub>4</sub> (461.6) Ber. C 75.46 H 7.64 N 3.03 Gef. C 75.27 H 7.48 N 2.87

**44d**: <sup>1</sup>H-NMR: Tab. 9.

(2α,3β,3αα,12bβ)-2-Cyan-2,3,3a,6,7,12b-hexahydro-2-phenyl-4-oxo-4H-furo[3,2-f][1,4]benzodioxin-3-carbonsäure-methylester (**52a**): 300 mg (0.76 mmol) **7a** werden in 10 ml Brombenzol gelöst und im zugeschmolzenen Glasrohr 1 h auf 240 °C erhitzt. Nach dem Abdestillieren des

Lösungsmittels wird das Rohprodukt durch Filtration über eine kurze Kieselgelsäule (Hexan/Ether (1:1)) von polymerem Material befreit und der Rückstand mit Methanol versetzt. Bei  $-20^{\circ}\text{C}$  erhält man 210 mg **52a** als farblose Kristalle. Die Mutterlauge wird durch präp. DC aufgetrennt ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Ethylacetat (10:1)). Es werden weitere 70 mg **52a** isoliert. Ausb. 93%. Schmp.  $174^{\circ}\text{C}$  (Methanol). – IR (KBr): 3060, 3040, 2960, 2880, 1735, 1605, 1585, 1490, 1450, 1330, 1310, 1270, 1240, 1170, 1155, 1030,  $750\text{ cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ : Tab. 9.

$\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{NO}_6$  (393.4) Ber. C 67.16 H 4.87 N 3.56 Gef. C 66.83 H 4.62 N 3.57

(2 $\alpha$ ,3 $\beta$ ,3 $\alpha\alpha$ ,13 $\beta\beta$ )-2-Cyan-2,3,3 $\alpha$ ,7,8,13 $\beta$ -hexahydro-2-phenyl-4-oxo-4H,6H-furo[3,2-g][1,5]-benzodioxecin-3-carbonsäure-methylester (**52b**): 200 mg (0.49 mmol) **7b** werden in 10 ml Brombenzol gelöst und 1 h im zugeschmolzenen Glasrohr auf  $240^{\circ}\text{C}$  erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wird schichtchromatographisch aufgearbeitet ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Ethylacetat (10:1)). Man isoliert 190 mg (95%) eines Gemisches der Cycloaddukte **52b** und **53b**. Durch fraktionierende Kristallisation aus Methanol bei  $-20^{\circ}\text{C}$  erhält man **52b** als farblose Kristalle. Schmp.  $181^{\circ}\text{C}$  (Methanol). – IR (KBr): 2980, 2960, 2940, 2880, 1735, 1605, 1495, 1450, 1385, 1375, 1300, 1235, 1165, 1035,  $755\text{ cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ : Tab. 9.

$\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{NO}_6$  (407.4) Ber. C 67.80 H 5.20 N 3.44 Gef. C 67.72 H 5.07 N 3.47

**53b**:  $^1\text{H-NMR}$ : Tab. 9.

*Thermolyse des Oxirans 7c*: 300 mg (0.58 mmol) **7c** werden in 100 ml Isooctan 1 h im zugeschmolzenen Glasrohr auf  $240^{\circ}\text{C}$  erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wird schichtchromatographisch (Cyclohexan/Ether (1:1)) aufgearbeitet. Man isoliert in einer ersten Fraktion 180 mg (60%) der Addukte **54c** und **55c** (3:1). In Zone 2 befinden sich 40 mg (13%) **54c** und **52c** (1:1).

**54c**, **55c**, **52c**:  $^1\text{H-NMR}$ : Tab. 9.

*Thermolyse des Oxirans 8*: 300 mg (0.54 mmol) **8** werden in 60 ml Brombenzol im zugeschmolzenen Glasrohr 22 h auf  $245^{\circ}\text{C}$  erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels arbeitet man durch präp. DC auf (Cyclohexan/Ether (6:1)) und isoliert 10 mg eines 5:1-Gemisches der Oxirane **8** und *cis*-**8**. In einer weiteren Zone befinden sich 120 mg (41%, bez. auf Umsatz) der intramolekularen Cycloaddukte **56** und **57**, deren Trennung durch fraktionierende Kristallisation aus Methanol gelingt.

**56**: Schmp.  $172-173^{\circ}\text{C}$  (Methanol). – IR (KBr): 3060, 2930, 2860, 1745, 1600, 1495, 1455, 1435, 1385, 1360, 1290, 1250, 1200, 1160, 1030, 750,  $695\text{ cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ : Tab. 10.

**57**: Schmp.  $181-182^{\circ}\text{C}$  (Methanol). – IR (KBr): 3070, 3050, 2940, 2860, 1745, 1600, 1590, 1495, 1455, 1390, 1365, 1330, 1290, 1250, 1205, 1165, 1110, 1030, 950, 755,  $600\text{ cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ : Tab. 10.

$\text{C}_{35}\text{H}_{39}\text{NO}_5$  (553.7) Ber. C 75.92 H 7.10 N 2.53 **56**: Gef. C 76.05 H 7.03 N 2.64

**57**: Gef. C 76.74 H 7.05 N 2.68

*Thermolyse des Oxirans 9*: 150 mg (0.27 mmol) **9** werden in 150 ml Brombenzol gelöst und im geschlossenen Glasrohr 24 h auf  $240^{\circ}\text{C}$  erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. wird schichtchromatographisch (Cyclohexan/Ether (3:1)) aufgearbeitet. Man isoliert 35 mg (23%) der intramolekularen Cycloaddukte **58** und **59** (2:1). Durch fraktionierende Kristallisation aus Hexan/Ether erhält man reines **58**. Schmp.  $137^{\circ}\text{C}$  (Hexan/Ether). – IR (KBr): 3050, 2930, 2860, 1740, 1615, 1585, 1515, 1450, 1360, 1305, 1250, 1215, 1170, 1045, 1015, 830,  $755\text{ cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ : Tab. 10.

$\text{C}_{35}\text{H}_{39}\text{NO}_5$  (553.7) Ber. C 75.92 H 7.10 N 2.52 Gef. C 75.98 H 7.05 N 2.70

**59**:  $^1\text{H-NMR}$ : Tab. 10.

Tab. 9. <sup>1</sup>H-NMR-Daten der Cycloaddukte 44 – 46, 50 und 52 – 55 (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz)

Verb.	δ-Werte <sup>a)</sup>										J(Hz)			
	3-H	4-H	5-H	6 <sub>a</sub> -H	6 <sub>b</sub> -H	7-H	8-H	restl. aliphatic H	OCH <sub>3</sub>	1'-H	3'-H	restl. Ar-H	3,4	4,5
44a	3.72	2.95	5.10	4.58	4.30	—	—	—	3.29	6.8	—	—	12.3	11.2
45a	3.27	3.40	5.47	4.00	4.19	—	—	—	3.82	6.8	—	—	7.0	7.2
44b	3.69	2.46	5.49	4.21	—	2.01 (1H)	—	—	3.20	7.12	7.23	7.3–7.7	11.3	10.2
						1.4–1.8								
44c	3.68	2.46	5.51	4.49/3.84	—	1.2	—	2.1	3.16	6.86	7.04	7.2–7.7	10.2	10.0
44d	3.46	2.77	5.64	b)	—	—	—	b)	3.16	b)	b)	b)	6.2	8.5
46d	2.82	3.43	5.76	3.92/4.11	—	1.1	—	2.1	3.15	6.83	6.94	7.2–7.6	3.7	6.9
50	4.62	3.80	5.50	3.95/4.20	—	2.31	—	—	3.18	6.9	—	—	10.5	10.5
						2.95								
52a	4.58	3.60	5.60	5.39/4.20	—	4.08	—	—	3.17	7.01	7.18	7.3–7.7	9.5	9.5
						4.57								
52b	4.53	3.44	5.62	3.85/5.00	—	1.98	4.31	—	3.14	6.90	7.06	7.3–7.7	10.0	10.0
						2.21	4.47							
53b	4.06	4.28	5.78	b)	—	b)	—	—	3.82	b)	b)	b)	10.3	8.5
52c	4.29	4.12	5.88	4.0–4.2	—	1.14	—	1.95	3.17	7.3	—	—	7.1	9.5
								16-H: 4.0–4.2						
54c	4.14	4.00	6.11	4.38/	—	1.2	—	2.0	3.17	6.85	6.96	7.3–7.6	8.5	9.1
				3.9–4.2	—	—	—	16-H: 4.0–4.2/4.38				7.91 (2H)		
55c	4.19	4.14	6.03	3.9/4.2	—	1.2	—	2.0	3.83	6.90	6.96	7.3–7.6	5.0	7.5
								16-H: 3.04				7.91 (2H)		

a) Die Atombezeichnung (s. Formel 44) entspricht nicht der korrekten Nomenklatur. — b) Signal verdeckt.

Tab. 10. <sup>1</sup>H-NMR-Daten der Cycloaddukte **56**–**63** (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz)

Verb.	3-H	4-H	5-H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>2</sub>	δ-Werte <sup>a)</sup>		Ar-H	J/(Hz)		
						restl aliphatic. H			3,4	4,5	
<b>56</b>	3.53	5.17	6.11	3.82	3.7–3.9	1.4–1.9		6.51/6.62/6.64/6.74/6.81/ 6.95/7.12/7.37 (je 1H) 7.4–7.5 (3H)/7.78 (2H)	6.1		6.9
<b>57</b>	3.94	5.06	6.34	3.09	3.9–4.2	1.2–2.1		6.50/6.69 (je 2H) 6.7–7.7 (9H)	9.5		9.5
<b>58</b>	3.72	4.46	5.77	3.78	3.87/3.91	1.2–1.5 (12H) 1.68 (4H)		6.55/6.66 (AA'BB') 6.64/6.92 (AA'BB') 7.5–7.6 (3H)/7.85 (2H)	8.0		8.0
<b>59</b>	4.12	3.72	5.10	3.17	3.9–4.2	1.2–1.5 (12H) 1.5–1.8 (4H)		6.77/7.00 (AA'BB') 6.79/7.16 (AA'BB') 7.3–7.6 (3H)/7.7 (2H)	10.5		10.5
<b>60</b>	3.53	5.16	6.11	3.08	3.6–4.1	1.1–2.0		6.3–7.8	6.5		7.0
<b>61</b>	4.61	5.14	6.10	3.73	3.6–4.1	1.1–2.0		6.3–7.8	9.0		7.5
<b>62</b>	4.62	4.25	6.22	3.05	3.6–4.1	1.1–2.0		6.3–7.8	6.5		8.0
<b>63</b>	4.95	b)	6.00	3.80	3.6–4.1	1.1–2.0		6.3–7.8	10.5		9.5

a) Die Atombezeichnung (s. Formel **56**) entspricht nicht der korrekten Nomenklatur. – b) Signal verdeckt.

- 1) Teil der Dissertation von *J. Brokatzky-Geiger*, Univ. Freiburg 1982.
- 2) Übersichten: *W. L. Dilling*, *Chem. Rev.* **66**, 373 (1966); *W. Oppolzer*, *Acc. Chem. Res.* **15**, 135 (1982); *R. G. Solomon*, *Tetrahedron* **39**, 485 (1983); *S. W. Baldwin* in *Organic Photochemistry*, Vol. 5, S. 123, Dekker, New York 1981.
- 3) *P. A. Wender* und *J. J. Howbert*, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 688 (1981); *P. A. Wender* und *G. B. Dreyer*, ebenda **104**, 5805 (1982); *P. A. Wender* und *J. J. Howbert*, *Tetrahedron Lett.* **1982**, 3983; *P. Welzel*, *Nachr. Chem. Techn. Lab.* **31**, 262 (1983).
- 4) <sup>4a)</sup> Übersichten: *W. Oppolzer*, *Angew. Chem.* **89**, 10 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 10 (1977). – <sup>4b)</sup> *G. Brieger* und *J. N. Bennett*, *Chem. Rev.* **80**, 63 (1980). – <sup>4c)</sup> *T. Kametani* und *H. Nemeto*, *Tetrahedron* **37**, 3 (1981).
- 5) Übersichten: *A. Padwa*, *Angew. Chem.* **88**, 131 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 123 (1976); Lit. <sup>4a)</sup>.
- 6) Auch über intramolekulare En-Reaktionen liegt bereits eine Zusammenfassung vor: *W. Oppolzer* und *V. Snieckus*, *Angew. Chem.* **90**, 506 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 476 (1978).
- 7) <sup>7a)</sup> *W. Eberbach* und *B. Burchardt*, *Chem. Ber.* **111**, 3665 (1978). – <sup>7b)</sup> *W. Eberbach*, *W. Seiler* und *H. Fritz*, ebenda **113**, 875 (1980). – <sup>7c)</sup> *W. Eberbach* und *J. C. Carré*, ebenda **114**, 1027 (1981).
- 8) *W. Eberbach* und *U. Trostmann*, *Chem. Ber.* **114**, 2979 (1981); *W. Eberbach*, *B. Burchardt* und *U. Trostmann*, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 4049; *W. Eberbach*, *E. Hädicke* und *U. Trostmann*, ebenda **1981**, 4953; *U. Trostmann*, Dissertation Univ. Freiburg 1981.
- 9) <sup>9a)</sup> *R. Huisgen*, *Angew. Chem.* **89**, 589 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 572 (1977). – <sup>9b)</sup> *A. Robert*, *J. J. Pommeret* und *A. Foucaud*, *Tetrahedron* **28**, 2085 (1972). – <sup>9c)</sup> *J. P. K. Wong*, *A. A. Fahmi*, *G. W. Griffin* und *N. S. Bhacca*, ebenda **37**, 3345 (1981).
- 10) Übersichten: *G. W. Griffin* und *A. Padwa* in *Photochemistry of Heterocyclic Compounds*, S. 41, Wiley-Interscience, New York 1976; *M. Nastasi* und *J. Streith* in *Rearrangements in Ground and Excited States*, S. 445, Academic Press, New York 1980.
- 11) *R. W. Hoffmann* und *H. J. Luthardt*, *Chem. Ber.* **101**, 3851, 3861 (1968); *N. Shimizu* und *P. D. Bartlett*, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 4260 (1978); *M. Békhazi* und *J. Warkentin*, ebenda **105**, 1289 (1983); *Can. J. Chem.* **61**, 619 (1983).
- 12) *T. B. Cameron*, *F. M. El-Kabbani* und *H. W. Pinnick*, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 5414 (1981).
- 13) *J. P. Wasacz*, *M. M. Joullié*, *U. Mende*, *I. Fuss* und *G. W. Griffin*, *J. Org. Chem.* **41**, 572 (1976).
- 14) *P. de March* und *R. Huisgen*, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 4952, 4953 (1982); *H. S. Gill* und *J. A. Landgrebe*, *J. Org. Chem.* **48**, 1051 (1983); *P. C. Wong*, *D. Griller* und *J. C. Scatano*, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 6631 (1982).
- 15) Von *Bien* et al. wurde jüngst über die intramolekulare Cycloaddition eines derart gebildeten Carbonyl-Ylids berichtet: *A. Gillon*, *D. Ovidia*, *M. Kapon* und *S. Bien*, *Tetrahedron* **38**, 1477 (1982).
- 16) Einige Ergebnisse mit **4a**, **b**<sup>17)</sup>, **5a** – **d**<sup>18)</sup> sowie **7c** und **8** – **10**<sup>19)</sup> haben wir bereits in Kurzmitteilungen publiziert.
- 17) *W. Eberbach*, *J. Brokatzky* und *H. Fritz*, *Angew. Chem.* **92**, 48 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 47 (1980).
- 18) *J. Brokatzky* und *W. Eberbach*, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 4909.
- 19) *J. Brokatzky-Geiger* und *W. Eberbach*, *Tetrahedron Lett.* **1982**, 4665.
- 20) Die isomeren *cis*-Oxiran-Derivate werden in den Formelnummern durch ein vorangestelltes *cis* gekennzeichnet.
- 21) Das bei dieser Reaktion aus 2-Brom-2-phenylacetonitril stets als Nebenprodukt entstehende 1,2-Dicyanstilben läßt sich aus dem Rohgemisch durch Kristallisation aus Tetrachlormethan nahezu vollständig abtrennen.
- 22) *M. Nakayama*, *S. Shinke*, *Y. Matsushita*, *S. Ohira* und *S. Hayashi*, *Bull. Soc. Chem. Jpn.* **52**, 184 (1979).
- 23) *J. Almog*, *J. E. Baldwin*, *R. L. Dyer* und *M. Peters*, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 226 (1975).
- 24) *W. W. Carlson* und *L. H. Cretcher*, *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 1952 (1947).
- 25) *R. Januin* und *J. P. Magnenat*, *Helv. Chim. Acta* **42**, 328 (1959).
- 26) *H. B. Donahoe*, *L. E. Benjamin*, *L. V. Fennoy* und *D. Greiff*, *J. Org. Chem.* **26**, 474 (1961).
- 27) *L. M. Jackman* und *S. Sternhell*, *Application of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry*, S. 227, Pergamon Press, Oxford 1969.
- 28) *T. J. Batterham*, *NMR-Spectra of Simple Heterocycles*, S. 375, Wiley-Interscience, New York 1973.

- 29) *W. Oppolzer*, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 3091; *O. Tsuge, K. Ueno und I. Ueda*, *Heterocycles* **16**, 1503 (1981).
- 30) Lit.<sup>27)</sup>; Lit.<sup>28)</sup>; vgl. auch Lit.<sup>7)</sup>.
- 31) *Z. B. P. Scrib , C. R. Acad. Sci.* **261**, 160 (1965); vgl. auch Lit.<sup>27)</sup> S. 130 und Lit.<sup>7a)</sup>.
- 32) *K. N. Houk, N. G. Rondan, C. Santiago, C. J. Gallo, R. W. Gandour und G. W. Griffin*, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 1504 (1980); *F. Volatron, N. T. Anh und Y. Jean*, ebenda **105**, 2359 (1983).
- 33) Für die Carbonyl-Ylide **31** wurden Rotationsbarrieren von 8 – 13 bzw. 12 – 16 kcal/mol ermittelt<sup>9a)</sup>.
- 34) *R. Sustmann*, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 2717; *Pure Appl. Chem.* **40**, 569 (1974).
- 35) Zur Verwendung von Norbornen als Dipolarophil vgl. *R. Huisgen*, *Pure Appl. Chem.* **53**, 171 (1981).
- 36) *Z. B. K. N. Houk, J. Sims, C. R. Watts und J. L. Luskus*, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 7301 (1973).
- 37) Die Zuordnung von **39** als Hauptisomeres steht im Gegensatz zu der auf theoretischen Überlegungen basierenden Annahme, daß dem einzigen bei der Addition von Norbornen an das symmetrische *exo,exo*-Dicyandiphenylcarbonyl-ylid gebildeten Cycloaddukt die **40** entsprechende Konfiguration zukommt<sup>38)</sup>.
- 38) *H. Hamberger und R. Huisgen*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1971**, 1190.
- 39) *J. Brokatzky-Geiger und W. Eberbach*, *Chem. Ber.* **116**, 2383 (1983).
- 40) Vgl. dazu *J. Brokatzky und W. Eberbach*, *Chem. Ber.* **114**, 384 (1981).
- 41) *P. G. Gassman, T. F. Bailey und R. C. Hoye*, *J. Org. Chem.* **45**, 2923 (1980).
- 42) *J. Brokatzky-Geiger und W. Eberbach*, *Heterocycles* **16**, 1907 (1981).
- 43) *Z. B. J. Geittner, R. Huisgen und R. Sustmann*, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 881.
- 44) *A. Dalla-Cort, L. Mandolini und B. Masci*, *J. Org. Chem.* **45**, 3923 (1980).
- 45) *M. Asaoka* und Mitarbeitern ist es kürzlich gelungen, durch intramolekulare Cycloaddition von Nitriloxiden makrocyclische Lactone mit bis zu 16 Ringgliedern herzustellen<sup>46)</sup>.
- 46) *M. Asaoka, M. Abe, T. Mukuta und H. Takei*, *Chem. Lett.* **1982**, 215.
- 47) *E. J. Corey und M. Petrzilka*, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 2537; *S. J. Bailey und E. J. Thomas*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 474; *S. J. Bailey, E. J. Thomas, S. M. Vather und J. Wallis*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1983**, 851.
- 48) *J. Brokatzky-Geiger und W. Eberbach*, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 1137.
- 49) *J. Brokatzky-Geiger und W. Eberbach*, *Heterocycles* **20**, 1519 (1983).
- 50) *E. Stahl und J. M ller*, *Chromatographia* **15**, 493 (1982).
- 51) *E. J. Corey und G. Schmidt*, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 399.

[287/83]