

Photochemische Umwandlungen, 64¹⁾Die $3\sigma \rightarrow 3\pi$ -Route zu Oxepinen/Benzoloxiden

Horst Prinzbach*, Horst Bingmann, Jürgen Markert, Gerhard Fischer, Lothar Knothe, Wolfgang Eberbach und Jürgen Brokatzky-Geiger

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

Eingegangen am 10. Juni 1985

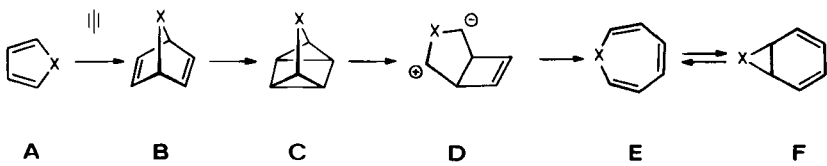
Das 7-Oxanorbornadien-Grundgerüst (**8a**), das 2,3-Bis(trifluormethyl)-Derivat (**8b**) und diverse 2,3-Dicarbonester mit potentiell dipolarophilen Gruppen an C-1 (**16a–d**, **17a–c**) wurden synthetisiert und durch sensibilisierte (**8a, b**) bzw. direkte Lichtanregung (**16a–d**, **17a–c**) durchweg hochselektiv in die 3-Oxaquadricyclane (**18a, b**, **19a–d**, **20a–c**) umgewandelt. Bei der Thermolyse dieser Oxaquadricyclane [**18a(b)**: $E_a(\text{C}_6\text{D}_6) = 32.6 \pm 0.3$ kcal/mol (32.2 ± 1.4 kcal/mol); $\lg A = 15.8$ (14.5)] begünstigen $\text{CF}_3(\text{CH}_2\text{CO}_2)$ -Reste an C-2(3) die Spaltung der gegenüberliegenden (benachbarten) Cyclopropanbindungen. Durch Konkurrenzversuche mit Acetylenedicarbonsäure-dimethylester als externem Dipolarophil wird der Mehrstufen-Mechanismus der Oxaquadricyclan \rightarrow Oxepin-Isomerisierung untermauert. Die intramolekulare Carbonylylid-Abfangreaktion kann in **19a–d** nicht, wohl aber in **20a–c** mit der Oxepinbildung konkurrieren. Deren im Falle von **20a** außergewöhnlich niedrige Aktivierungsbarriere ($E_a(\text{C}_6\text{D}_6) = 23.5 \pm 1$ kcal/mol; $\lg A = 11.6$) und singuläre Spezifität werden im Sinne einer konzertierten [$\pi 2 + \sigma 2 + \sigma 2$]-Cycloaddition an die Bishomofuran-Einheit des Oxaquadricyclan-Gerüsts interpretiert.

Photochemical Transformations, 64¹⁾The $3\sigma \rightarrow 3\pi$ -Route to Oxepines/Benzene Oxides

The 7-oxanorbornadiene skeleton (**8a**), its 2,3-bis(trifluoromethyl) derivative (**8b**), and several 2,3-dicarboxylic esters with potential dipolarophilic groups at C-1 (**16a–d**, **17a–c**) were synthesized and selectively transformed into the 3-oxaquadricyclanes (**18a, b**, **19a–d**, and **20a–c**) through sensitized (**8a, b**) or direct (**16a–d**, **17a–c**) photoexcitation. In the thermolysis of these oxaquadricyclanes [**18a(b)**: $E_a(\text{C}_6\text{D}_6) = 32.6 \pm 0.3$ kcal/mol (32.2 ± 1.4 kcal/mol); $\lg A = 15.8$ (14.5)] $\text{CF}_3(\text{CH}_2\text{CO}_2)$ substituents at C-2(3) favor the scission of the opposite (neighbouring) cyclopropane bonds. Competition experiments with dimethyl acetylenedicarboxylate as external dipolarophile support the stepwise mechanism of the oxaquadricyclane \rightarrow oxepine conversion. The intramolecular carbonyl ylide-interception cannot compete with oxepine formation in **19a–d** but is efficient in **20a–c**. The unusually low activation barrier ($E_a(\text{C}_6\text{D}_6) = 23.5 \pm 1$ kcal/mol; $\lg A = 11.6$) and singular specificity in case of **20a** is interpreted in terms of a concerted [$\pi 2 + \sigma 2 + \sigma 2$]-cycloaddition to the bishomofuran unit of the oxaquadricyclane skeleton.

Die nachstehend skizzierte Ringaufweitung von Furanen zu Oxepinen/Benzoloxiden²⁾ und von Pyrrolen zu Azepinen/Benzolimininen³⁾ ist präparativ vielfach ge-

nutzt worden^{4,5}). Zuletzt hat vor allem die Arbeitsgruppe *Tochtermann*⁶) auf diese Weise elegante 1,2-, 1,3- und 1,4-Gruppentranspositionen erreichen können.



Die hochgespannten, energiereichen Heteroquadricyclane ließen sich zudem für andere präparative Zielsetzungen verwenden⁷). Die thermische $3\sigma \rightarrow 3\pi$ -Isomerisierung ($C \rightarrow E/F$) ist auch theoretisch-mechanistisch bemerkenswert: Die Argumente gegen einen „symmetrieerlaubten“ konzertierten Verlauf⁸) – die später im *cis*-Tris- σ -homobenzol-Gerüst realisierte $[\sigma_2 + \sigma_2 + \sigma_2]$ -Cycloreversion⁹) – und für einen zweistufigen Verlauf über 1,3-dipolare Cycloreversion ($C \rightarrow D$)¹⁰) und 1,5-elektrocyclische Ringöffnung ($D \rightarrow E$)¹¹) haben *Haselbach* und *Martin* zusammengefaßt¹²).

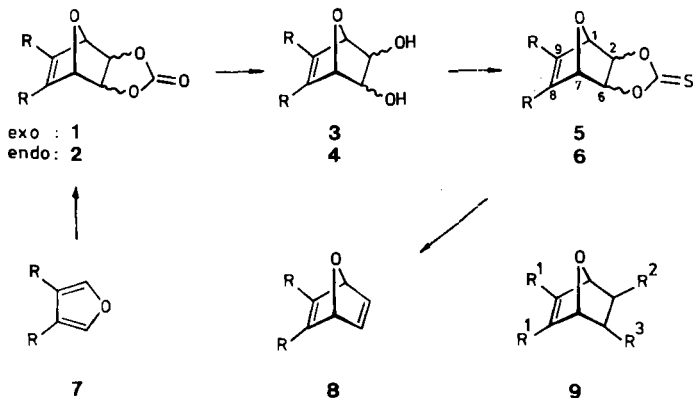
In dieser und der nachstehenden Arbeit¹³) berichten wir über (zum Teil schon vorläufig publizierte) Untersuchungen, die den Anwendungsbereich dieser „ $3\sigma \rightarrow 3\pi$ -Route“ für die Herstellung von Oxepinen/Azepinen besser definieren und zusätzliche Informationen zur Photolyse $B \rightarrow C$, zur Thermolyse $C \rightarrow D$, zur Qualität der Tetracyclen **C** als potentielle Bishomofurane/Bishomopyrrole und zur Lebensdauer/Reaktivität der „Dipole“ **D** beisteuern sollten. Speziell für die Oxa-Reihe beinhaltet dies folgende Aspekte: (i) Synthese(versuche)/Thermolyse der Grundgerüste **B/C** sowie CF_3 -, CH_3O - und push-pull-substituierter Derivate; (ii) intermolekulare und (iii) intramolekulare Cycloadditionen mit den Oxatetracyclen **C** („Dipole“ **D**).

Oxanorborene **8a–c**, **16a–d** und **17a–c**¹⁴)

Das für die Synthese des unsubstituierten 3-Oxaquadricyclans (**18a**) benötigte, in der Reihe¹⁵) der 7-Oxanorborene noch fehlende Grundgerüst **8a** hatte durch Abbau des Furan/Maleinsäureanhydrid-Addukts **9a** nicht befriedigend hergestellt werden können. Als ein im Hinblick auf die thermische Labilität der 7-Oxanorborene¹⁶) geeigneter Zugang wurde der *Corey-Winter*-Abbau der Thiocarbonate **5a/6a**¹⁷) verfolgt. Letztere sind durch Druckaddition von Vinylencarbonat an Furan (**1a/2a** = 1:4, 30–35%), Verseifung (**3a/4a**, 97%) und Umsetzung mit *N,N'*-Thiocarbonyldiimidazol (68%) in 100-g-Mengen erhältlich¹⁸). Mit Triphenylphosphit reagieren **5a/6a** langsam erst ab 140°C (wobei die $[4 + 2]$ -Cycloreversion dominiert), mit dem reaktiveren Triethylphosphit langsam, doch ausreichend rasch und selektiv schon ab 115°C: Nach 120stündiger Reaktionszeit werden in ca. 0.3 M Ansätzen Ausbeuten an **8a** von 60–65% erreicht.

8a ist eine stark lichtbrechende Flüssigkeit mit durchdringend-süßlichem Geruch, zersetzt sich langsam bei Raumtemperatur, ist aber bei $-30^\circ C$ haltbar. Es zerfällt in säurefreier Lösung erst oberhalb 180°C ($t_{1/2}$ (185°C) ca. 100 min) in

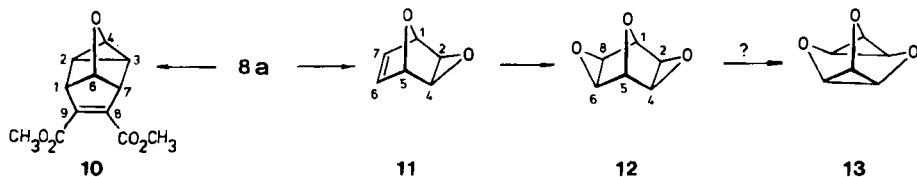
Furan und Acetylen. $m/z = 68$ (Furan) ist auch das wichtigste Fragment im Massenspektrum. Säurespuren katalysieren die für Oxanorbornadiene übliche, hier bei 0°C schon schnelle Isomerisierung zu Phenol^{19,20}. Gegenüber dem Kohlenwasserstoff (Norbornadien, Sdp. 90°C, Schmp. -20°C, λ_{\max} (Gas) = 230 nm, sh, $\epsilon = 200^{21}$) hat **8a** einen beträchtlich höheren Siede- und Schmelzpunkt (129°C bzw. 11°C) und ein um 16 nm rotverschobenes längstwelliges UV-Maximum (247 nm, $\epsilon = 124$). Bemerkenswert groß ist die C-2(3,5,6)/H-Kopplungskonstante von 180.7 Hz (Norbornadien 172.5 Hz²²).



1-6	a	b
R	H	OCH ₃

7, 8	a	b	c	d
R	H	CF ₃	OCH ₃	CO ₂ CH ₃

9	a	b	c
R ¹	H	OCH ₃	OCH ₃
R ²	CO	CO	SOC ₆ H ₅
R ³	CO	CO	H

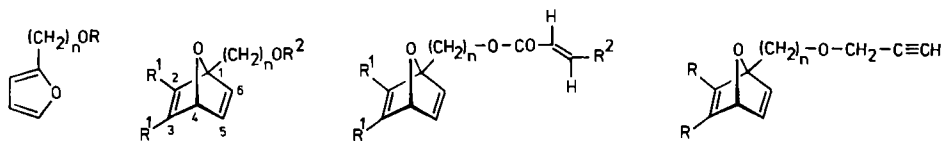


8a addiert Acetylendicarbonsäure-dimethylester bei 100°C zum kristallinen [2 + 2 + 2]-Addukt **10** (81%, nicht optimiert) und wird von *m*-Chlorperbenzoesäure (1.0 Äquiv.) in Dinatriumhydrogenphosphat-gepufferter Chloroform-Lösung (0°C) einheitlich zum kristallinen, unterhalb -30°C haltbaren *exo*-Epoxid **11** ($J_{1,2} = J_{4,5} < 1$ Hz) oxidiert. Letzteres ist unter dem Einfluß der Etherbrücke sehr viel weniger säureempfindlich als *exo*-Norbornadienoxid²³) und kann pro-

blemlos und spezifisch zum kristallinen *exo,exo*-Diepoxid **12** oxidiert werden (83%). **12** ist isomer mit den *cis*-²⁴/*trans*-Benzoltrioxiden²⁵ und könnte wie ersteres für die Synthese polyfunktionalisierter Cyclohexane²⁶ und eventuell auch als Komplexligand²⁷) interessant werden. Die MS-Zerfallsmuster von **12** und *cis*-Benzoltrioxid sind praktisch deckungsgleich. Mit dem Trioxaasteran **13** ist das thermisch sehr stabile **12** über einen – nicht sehr wahrscheinlichen²⁸ – $2\sigma \rightarrow 2\sigma$ -Prozeß verknüpft: Es wird bei Kurzzeit-Thermolyseexperimenten in der Gasphase (zwischen 600–650 °C) indes nur unspezifisch verbraucht²⁹.

Analog zu **8a** wurde ausgehend von 3,4-Dimethoxyfuran (**7c**)³⁰ das donorsubstituierte Oxanorbornadien **8c** angestrebt [wie **9a** konnte auch das MSA-Addukt **9b**³¹) nicht selektiv abgebaut werden ($\text{Pb}(\text{ac})_4$, $\text{Ni}[(\text{CO})_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2]$ ³²)]. Über die in hoher Ausbeute (87%) isolierten Carbonate **1b/2b** lassen sich durch vorsichtige Verseifung (90% Diole **3b/4b**) und – erhöhte Thermolabilität von **5b/6b**! – sehr milde Veresterung (Thiophosgen, 4-(Dimethylamino)pyridin, CH_2Cl_2 , 0 °C) die Thiocarbonate **5b/6b** in 45proz. Ausbeute gewinnen und chromatographisch trennen. Bei deren Umsetzung mit dem besonders wirksamen 1,3-Dimethyl-2-phenyl-1,3,2-diazaphospholidin³³) trat ab 50 °C indes nur Zersetzung ein. Mit Trimethylphosphit entstand ab 125 °C die durch die ¹H-NMR-Daten in Lösung ausgewiesene Zielsubstanz **8c**. Diese ist hochzersetzlich (vgl. **21**) und konnte nicht rein isoliert werden. Auch aus dem aus **7c** und Phenylvinylsulfoxid³⁴) gut zugänglichen Addukt **9c** ließ sich **8c** nicht einheitlich freisetzen. Es bleibt zu prüfen, ob es aus **7c** und Ethinyl-*p*-tolylsulfon³⁵) in der bei 7-Azanorbornadien¹³) bewährten Weise, mit anderen Acetylen-Äquivalenten³⁶) oder photolytisch aus dem kürzlich beschriebenen Addukt von **7c** mit Cyclobutendion³⁷) isolierbar ist.

Bei der Herstellung von **8b** aus Furan und Hexafluor-2-butin ließen sich die bekannten Komplikationen¹⁵) durch niedrige Reaktionstemperatur weitgehend vermeiden. Bei 0 °C und 100 h Reaktionszeit ist eine nicht optimierte Ausbeute



14

15

16

17

14	n	R	15	n	R
a	1	H	a	1	CO ₂ CH ₃
b	2	H	b	2	CO ₂ CH ₃
c	1	CH ₂ C≡CH			
d	2	CH ₂ C≡CH			

16	n	R ¹	R ²	17	n	R
a	1	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	a	1	CO ₂ CH ₃
b	2	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	a	2	CO ₂ CH ₃
c	1	CO ₂ CH ₃	H	c	1	CF ₃
d	2	CO ₂ CH ₃	H			

von 80–85% reproduzierbar. Mit ähnlichem Ergebnis (72–90%) wurden auch die Oxanorbornadiene **16a–d** und **17a–c** mit einem potentiell dipolarophilen Rest an C-1 durch Addition von Acetylendicarbonester (Hexafluor-2-butin) an die homologen Furyllkohole **14a,b** zu **15a,b** (und Veresterung mit Fumaroyl-/Acryloylchlorid) bzw. an deren Propargylether **14c,d** erhalten.

Oxaquadricyclane **18a,b**, **19a–c** und **20a–c**¹⁴⁾

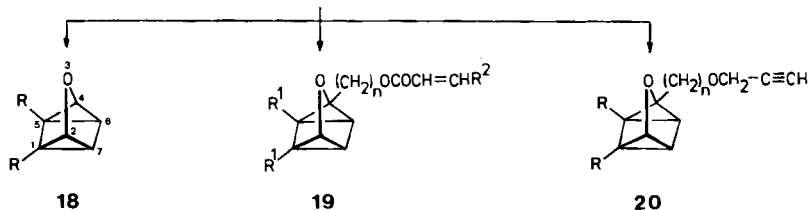
Die Photoisomerisierung von Oxanorbornadienen zu Oxaquadricyclanen (B→C) ist nicht trivial. Aus früheren Studien wußte man, daß die Cycloaddition bei direkter Anregung – wie im Falle der carbocyclischen Analogen³⁸⁾ – umkehrbar ist und daß je nach Substitution in geringem Ausmaß bei direkter, erheblich aber bei indirekter Anregung neben der – nicht unbedingt konzertierten³⁸⁾ – [2 + 2]-Addition auch die Di- π -methanumlagerung erfolgen kann. So hatte man bei der Aceton-sensibilisierten Anregung des Norbornadien-2,3-dicarbonesters quantitativ das [2 + 2]-Addukt, bei der des 7-Oxanorbornadiendiesters **8d** immerhin 38% Hydroxyfulven isoliert³⁹⁾. Dennoch wurden **8a/b** wegen ihrer kurzwelligen Eigenabsorption bzw. der partiellen Überlagerung ihrer UV-Absorptionskurven mit denen ihrer Photoprodukte **18a/b** in Aceton sensibilisiert angeregt – mit einem unerwartet einheitlichen Ergebnis. In entgasten ca. 10^{-1} M Lösungen (–30°C, Pyrexgefäß, $\lambda > 280$ nm) entstehen laut ¹H-NMR- und DC-Kontrolle ausschließlich die [2 + 2]-Addukte **18a/b**; die zugehörigen, farbigen Fulvene (vgl. **24**) wären in Anteilen > 3% sicherlich erkannt worden. Das thermolabile tetracyclische Grundgerüst **18a** isoliert man nach vorsichtiger destillativer Fraktionierung (unter vermindertem Druck und maximaler Badtemperatur von 50°C) in 90–95proz. Ausbeute als farblose, stickig riechende Flüssigkeit. Diese erstarrt bei ca. –40°C und bleibt bei dieser Temperatur unverändert. Strikte Einhaltung der im Experimentellen Teil spezifizierten Bedingungen ist essentiell für die Reinheit (frei von Furan) des Produktes, das oberhalb 70°C langsam isomerisiert (**30a**). Auch **18b** wird destillativ unter vermindertem Druck (Sdp. 60°C/28 Torr) abgetrennt und in mindestens 80proz. Ausbeute rein isoliert. **18a** ist erwartungsgemäß säureempfindlich und lagert sich z. B. beim Erwärmen in HCl-haltiger Chloroform-Lösung (60°C) rasch und selektiv zu Formylcyclopentadien (bzw. Tautomeren)⁴⁰⁾ um. Letzteres ist auch einziges Produkt (> 90%) unter der in ähnlichen Fällen von *Hogveen et al.*⁴¹⁾ studierten Ag⁺-Katalyse. Mit PdI₂[(C₆H₅)₃Sb]₃ läßt sich eine einheitliche Rückspaltung zu **8a** (0°C, 2 d) katalysieren. Das vor allem unter dem Aspekt des Substituenteneinflusses auf die Spaltung der 1,2(4,5)- bzw. 2,7(4,6)-Bindungen (B/C) in **18** angestrebte **18c** ließ sich aus dem nur in Lösung und neben anderen Komponenten identifizierten instabilen **8c** (noch) nicht gewinnen.

Die 2,3-Dicarbonester **16a–d/17a,b** mit üblichem längstwelligem Maximum um 280 nm ($\epsilon = \text{ca. } 1000$) wurden in bewährter Weise in ca. 10^{-2} M Ether-Lösung (–40°C) mit dem durch Solidex-Glas (durchlässig bis ca. 270 nm), die Bis(trifluormethyl)-Verbindung **17c** ($\lambda_{\text{max}} = 260$ nm ($\epsilon = 150$)) mit dem durch Uviol-Glas (durchlässig bis ca. 260 nm) gefilterten Licht eines 150 W-Hg-Hochdruckbrenners

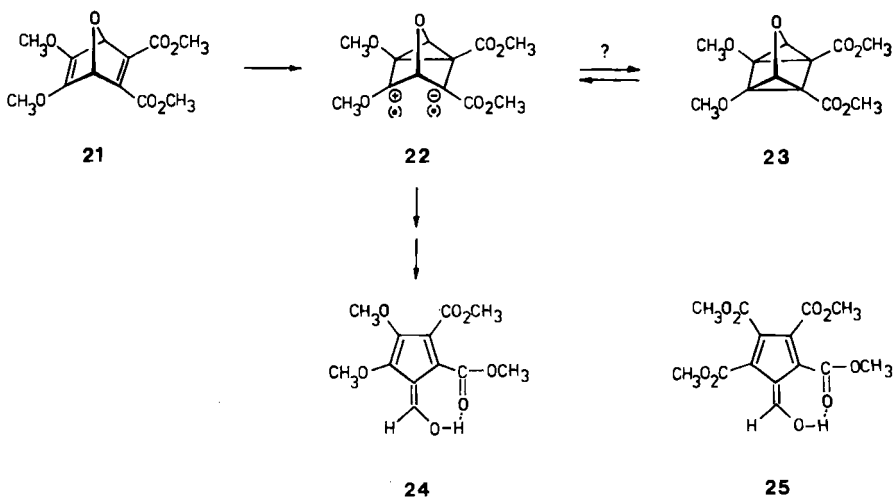
direkt belichtet. Aus diesen durchweg selektiven Umwandlungen gewinnt man die Oxaquadricyclane **19a–d/20a–c** in 78–93proz. Ausbeute.

Einmal mehr miteinbezogen in diese Photolysestudie haben wir den thermisch hochzersetzlichen „push-pull“-Dimethoxyoxanorbordien-dicarbonester **21**^{42,43}. Wie in den früheren⁴²⁾, bei relativ hohen Konzentrationen durchgeführten Experimenten wurde in ca. 10^{-2} M Lösungen sowohl bei direkter (polychromatisch, $\lambda > 280$ nm; monochromatisch, $\lambda = 254$ nm, Ether, -70°C) als auch bei indirekter Anregung (Aceton, $\lambda > 280$ nm, -70°C) selbst nach geringen Umsätzen nur Polymerisation beobachtet (UV, $^1\text{H-NMR}$, DC). Eine kontrollierte Umwandlung ist erst bei direkter monochromatischer ($\lambda = 254$ nm) Belichtung einer hochverdünnten (ca. 10^{-4} M) Ethanol/Ether(2:1)-Matrix bei -180°C erkennbar: Laut UV-Kontrolle tritt ein neues Maximum bei 325 nm auf, welches einem durch analytische HPLC (kein Hinweis auf **23**) in hochverdünnter Lösung abtrennbaren ($\lambda_{\text{max}} = 275, 335$ nm) Produkt zugehört. Letzteres entsteht neben Polymeren auch

8a–c, 16a–d, 17a–c



18	R	19	n	R ¹	R ²	20	n	R
a	H	a	1	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	a	1	CO ₂ CH ₃
b	CF ₃	b	2	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	b	2	CO ₂ CH ₃
c	OCH ₃	c	1	CO ₂ CH ₃	H	c	1	CF ₃
d	CO ₂ CH ₃	d	2	CO ₂ CH ₃	H			



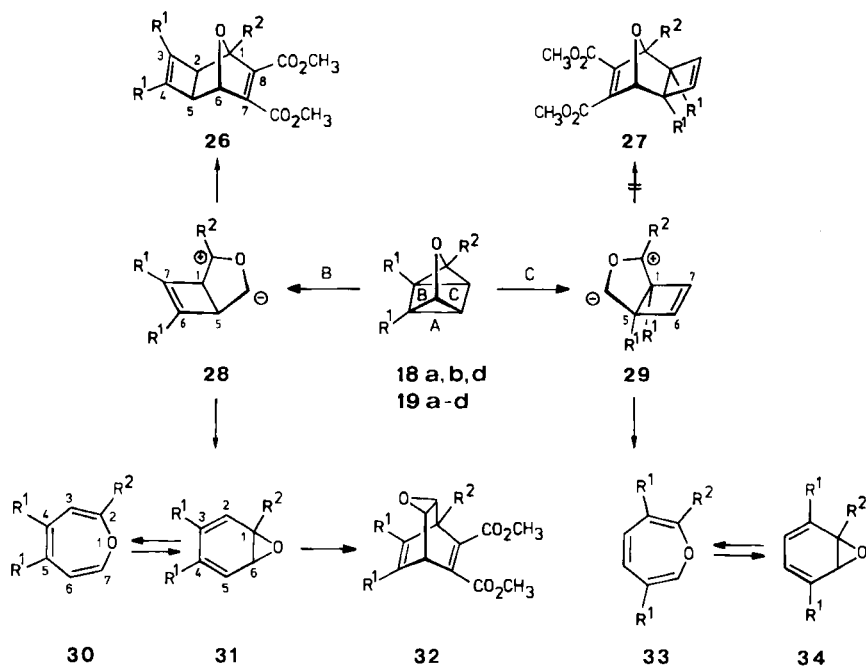
bei der Belichtung ca. 10^{-4} M Ether-Lösungen im Rayonet-Photoreaktor ($\lambda = 254$ nm, 30°C), polymerisiert jedoch während der präparativen HPLC-Trennung. Vor allem wegen der Ähnlichkeit des UV-Spektrums mit dem des Tetracarbonesters **25** (λ_{max} (ϵ) = 260 nm (1700), 333 (18000)³⁹⁾) dürfte es sich um ein Hydroxyfulven wie z. B. **24** handeln, für dessen Bildung (z. B. über **22**) Parallelen bekannt sind. Im 2,3-Dicarbonester **8d** und seinen Derivaten mit Methyl-, Phenyl-, Methoxycarbonylresten in den 5,6-Positionen war die Fulvenbildung selbst bei Aceton-Sensibilisierung untergeordnet geblieben.

Es spricht einiges dafür, daß sich im Photoverhalten von **21** eine substituentsbedingte Limitierung der Oxanorbornadien \rightarrow Oxaquadricyclan-Isomerisierung (**B** \rightarrow **C**) manifestiert, derart, daß bei ausgeprägt dipolarem Charakter bzw. bei ganz speziellem Substitutionsmuster des tricyclischen Intermediats (**22**) die Stabilisierung zum Fulven rascher ist als die Cyclisierung zum Quadricyclan. In der nachstehenden Arbeit¹³⁾ wird gezeigt, daß im analogen 5,6-Dichlorazanorbornadiendiester bei direkter Anregung – die Polarität des Intermediats sollte geringer als in **22** sein – einheitlich die $[2 + 2]$ -Addition abläuft, und daß die Cl-Reste die dipolare Cycloreversion im Photoprodukt drastisch beschleunigen. Ausgenommen der eher unwahrscheinliche Fall, daß in **23** die Heterolyse zu **22** gegenüber der dipolaren Cycloreversion sehr viel rascher ist, hätte parallel zum Fulven gebildetes **23** am Auftreten des zugehörigen Oxepins/Benzoloxids (s. unten) erkannt werden müssen. Analog „push-pull“-substituierte carbocyclische Norbornadiene stehen für einen Vergleich nicht zur Verfügung. Vom 7,7-Dimethyl-5,6-bis(4-methoxyphenyl)norbornadien-2,3-dicarbonester als bestem Modell wurde aber kürzlich berichtet, daß bei Belichtung mit Licht der Wellenlänge $\lambda > 300$ nm die Isomerisierung zum thermisch labilen Quadricyclan ($t_{1/2}$ (20°C) ca. 2.3 h) quantitativ ist⁴⁴⁾. Durchaus plausibel ist allerdings, daß sich der **22**-analoge carbocyclische Dipol abweichend davon unter Quadricyclanbildung stabilisiert. Eine begründete Limitierung des Schrittes **B** \rightarrow **C** wurde jüngst für 2,3-Dibenzoyloxanorbornadien (**8**, R = COC_6H_5) von George et al.⁴⁵⁾ publiziert: Nach direkter wie auch triplettensensibilisierter Anregung wurde wie im Falle von **21** kein Oxaquadricyclan gefunden – sondern nur ein Hydroxyfulven (32%) mit einem Triplett des Typs **22** als u. a. spektroskopisch identifizierter Vorstufe. Bei der direkten Anregung mehrerer carbocyclischer Acylnorbornadiene findet ein nachhaltiger Einfluß der C-7-Brücke statt; u. a. mit der Konsequenz, daß in 7,7-Dimethyl-Derivaten keine $[2 + 2]$ -Addition stattfindet⁴⁴⁾.

Oxepine – Intramolekulare (Carbonylylid)-Cycloadditionen

Das thermische Verhalten der (säureempfindlichen) Oxaquadricyclane **18a, b**, **19a–d** und **20a–c** ließ sich in entgasten, hochverdünnten (ca. 10^{-3} M, analytische Komplikationen wegen der bekannten intermolekularen Cycloadditionen⁴⁶⁾ und Oxepin/Benzoloxid-Folgereaktionen⁴⁷⁾ sind praktisch ausgeschlossen) C_6D_6 -Lösungen mit $\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$ als internem Standard bzw. in $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch, bei zusätzlicher DC-Kontrolle, zuverlässig analysieren. Die Ergebnisse der zwischen 60 und 143°C durchgeführten Thermolysen stimmen für **18a, b** (und **19a–d**) insofern überein, als nur (monomere) Produkte der $3\sigma \rightarrow 3\pi$ -Spaltung auftreten: Aus **18a** entsteht praktisch quantitativ das bekannte Oxepin/Benzoloxid-Gemisch **30a/31a** (\equiv **33a/34a**)⁴⁸⁾, aus **18b** ein ca. 1:5-Gemisch (80–90% isoliert, ca. 1:10 bei der Thermolyse in Substanz) der Benzoloxide **31b** [$\delta = 7.22$ (str. d, $J = 3.0$ Hz), 4.20 (str. d, $J = 3.0$ Hz)] und **34b** [$\delta = 6.79$ (br. s, 3-, 4-H), 4.63 (br. s, 1-, 6-H), λ_{max} (Ethanol) = 257 nm ($\epsilon = 4850$), $\delta_{\text{C-1(6)}} = 66.0$], wovon

letzteres voll charakterisiert ist. Daran ist bemerkenswert, daß in **18b**, anders als im Dicarbonester **18d**³⁾, bevorzugt die den Substituenten gegenüberliegenden Cyclopropanbindungen (C) gebrochen werden.

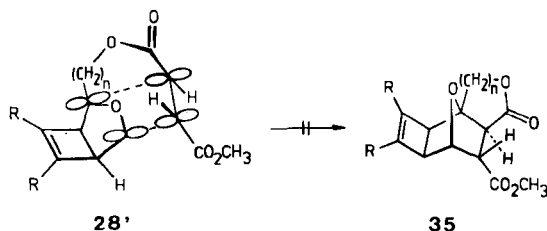


	a	b	c	d	e
R ¹	H	CF ₃	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃
R ²	H	H	H	(CH ₂) ₁₍₂₎ OCOCH=CHCO ₂ CH ₃	
	f		g		
R ¹	CO ₂ CH ₃		CO ₂ CH ₃		
R ²	(CH ₂) ₁₍₂₎ OCOCH=CH ₂				

Wie eingangs ausgeführt, wird die thermische $3\sigma \rightarrow 3\pi$ -Oxaquadricyclan \rightarrow Oxepin-Isomerisierung (C \rightarrow E) vorzugsweise als Stufenprozeß mit den Carboonylid-Zwischenstufen D formuliert. In diesem Zusammenhang war gefragt, wie sich unterschiedliche Substitutionsverhältnisse auf die relativen Geschwindigkeiten der Isomerisierung D \rightarrow E und der mit verschiedenen Dienophilen realisierten Addition an die „Bishomofuran“-Einheit des Oxaquadricyclans (z. B. **18d** \rightarrow **26c**⁴⁶⁾) auswirken. Bei der Thermolyse von **18a** in 10molarem Überschuß an Acetylen-dicarbonensäure-dimethylester (ADM) bei 100°C (Totalumsatz nach 1 h) entsteht ein ca. 1:1-Gemisch (¹H-NMR; nach chromatographischer Trennung 37%/45%) aus Dipoladdukt **26a** und Oxepinaddukt **32a**⁴⁸⁾. Unter gleichen Bedingungen erhält man aus **18b** ein ca. 1:5-Gemisch (zusammen 90%, Rest polymer) aus Di-

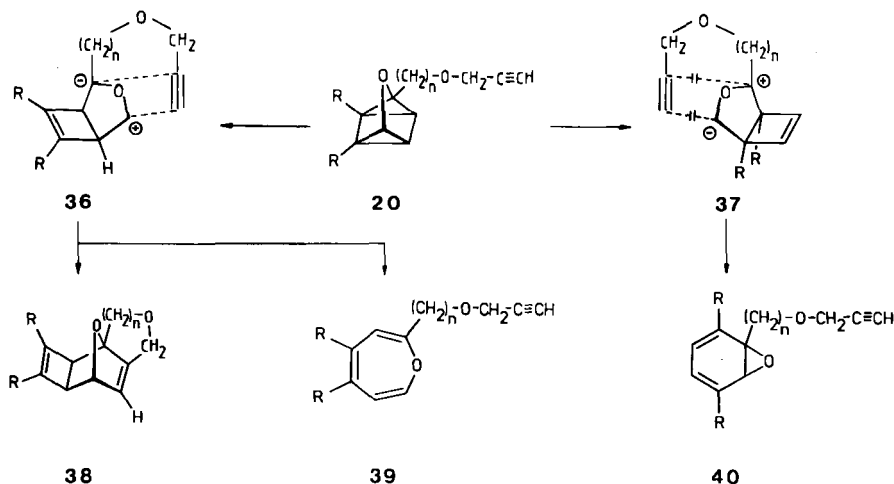
poladdukt **26b** und dem gegenüber ADM erwiesenermaßen resistenten Benzoxid **34b**, aus **18d** ein ca. 9:1-Gemisch aus Dipoladdukt **26c** und Oxepinaddukt **32c** (zusammen 95%, bei geringerem ADM-Überschuß fallen daneben Dimere von **18d** an⁴⁶). Das für **18b** – cum grano salis – gleiche (ca. 1:5) Produktverhältnis der Thermolyse in Benzol und ADM ist zweifellos ein gewichtiges Indiz für die den Wegen zu **26** und **30** gemeinsame Zwischenstufe **28**. Auf dieser Basis läßt sich durchaus auch begründen, daß elektronenziehende Reste (CO_2CH_3 , CF_3) in den 6,7-Positionen von **28** die intermolekulare (*exo*)-Addition relativ zur Ringöffnung beschleunigen und daß die CF_3 -Reste in den 1,5-Positionen von **29** die *exo*-Addition schon sterisch entscheidend behindern.

Mit den speziell konstruierten Oxaquadricyclanen **19a–d/20a–c** sollte eruiert werden, ob sich die zugehörigen, je nach Substitution an C-1(5) bevorzugt unter B- bzw. C-Spaltung entstandenen Carbonylylide intramolekular abfangen und zum Aufbau komplexer Strukturen nutzen lassen⁴⁹. Damit war auch die mechanistisch orientierte Fragestellung verknüpft, ob sich unter massiver entropischer Begünstigung der mit Oxaquadricyclanen bislang nicht bestätigte konzertierte $[\pi_2 + \sigma_2 + \sigma_2]$ -Additionstyp (vgl. **42**) realisieren läßt. Es war abzuschätzen, daß unabhängig von den alternativen Mechanismen die Addition der Fumar- bzw. Acrylester-Komponenten in **19a–d** mit $n = 1$ günstiger sein sollte als mit $n = 2$ (5- vs. 6-Ringbildung), generell aber bei einigermaßen kolleinerer Ausrichtung der an der Bindungsbildung beteiligten Orbitale (**28**) (vgl. **28'**, **42**) auf erhebliche sterische Kompressionen stößt. Letztere sind in **20a–c** erheblich verringert, wobei die axialsymmetrische, nicht zusätzlich aktivierte Acetyleneinheit bei entropisch günstigen Cycloadditionen als effizientes Dipolarophil ausgewiesen ist⁵⁰.



Für die Umwandlung der Dicarbonester **19a–d** ist eine **18d** vergleichbare thermische Aktivierung notwendig (Tab. 1). In den Grenzen der nicht optimierten Monomerausbeuten bzw. der Analysengenauigkeit (3%) werden wie bei **18d** nur die aus der B-Spaltung resultierenden Oxepine **30d–g** beobachtet. Letztere sind rein isoliert (68% **30d**, 80% **30e**) oder in Lösung (**30f, g**) charakterisiert. Da die zugehörigen Cycloaddukte **35** unter den Thermolysebedingungen beständig sein sollten (vgl. **38**), kann ihr Auftreten trotz der Polymeranteile ausgeschlossen werden. Am Beispiel **19d** wurde durch ¹H-NMR-Kontrollversuche auch gezeigt, daß der Dipol **28d** gegenüber ADM (10-molarer Überschuß, 100°C) als externem Dipolarophil durchaus reaktionsbereit ist: Nach ca. 50proz. Umsatz liegen 32% Dipoladdukt **26d** und 8% Oxepinaddukt **32d** vor. Anders der Thermolyseverlauf mit **20a–c**: **20a** wandelt sich außergewöhnlich rasch ($t_{1/2}$ (82.4°C) = 8.1 min) und (bei 40°C) quantitativ in den säureempfindlichen, kristallinen Tetracyclus **38a** um.

Erst oberhalb 75°C kann daneben das Oxepin **39a** in Spuren (< 3%) nachgewiesen werden (¹H-NMR, DC). Diese Einheitlichkeit bleibt auch bei der Thermolyse in 10-molarem Überschuß ADM gewahrt. Die Alternativstruktur **41** – das Ergebnis der [2 + 2 + 2]-Addition an die unsubstituierte Bishomocyclobutadien-Kante in **20a**⁵¹, vgl. **44** – ist durch die ¹H-/¹³C-NMR-Analysen ausgeschlossen; dabei sei vor allem auf die Kopplung zwischen dem olefinischen und dem tert. α-Ether-H von 1.5 Hz und auf die für das zugehörige olefinische C-Signal gemessene Verschiebung (δ = 122.0, erheblich zu klein für den Cyclobuten-CH-Kohlenstoff in **41**⁵²), hingewiesen. Der homologe Diester **20b** reagiert deutlich langsamer (*t*_{1/2} (82.4°C) = 250 min) und nicht gleichermaßen einheitlich: Bei 82°C (94°C) fallen (über **36b/37b**) Addukt **38b** und Oxepin **39b** im Verhältnis 2.5:1 (1.8:1) an. Vergleichbar rasch isomerisiert **20c** (*t*_{1/2} (100°C) ca. 50 min) zu einem ca. 1:1-Gemisch **38c/40c**; gegenüber der Thermolyse bzw. ADM-Reaktion von **18b** ist das Verhältnis der B:C-Spaltung von ca. 1:5 auf ca. 1:1 ausgeglichen.



	a	b	c
n	1	2	1
R	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	CF ₃

Kinetische Daten zur Oxaquadracyclan-Cycloreversion

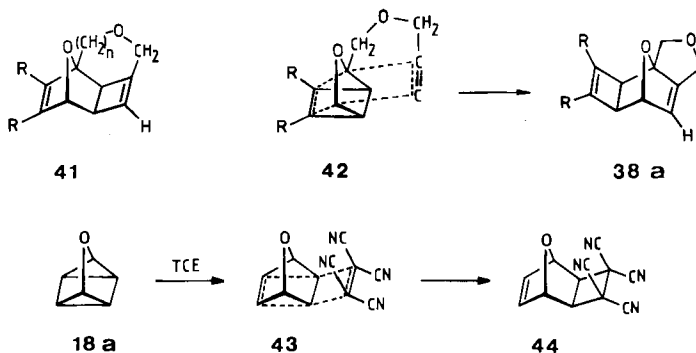
Die in Tab. 1 aufgeführten kinetischen Parameter der Thermolysen wurden aus den ¹H-NMR-spektroskopisch ermittelten Halbwertszeiten berechnet. Der Vergleich mit den für den Dicarbonester **18d** bzw. den für die Azaquadracyclan-Thermolysen¹³ bekannten Werten erlaubt – bei aller durch die Fehlergrenzen gebotenen Vorsicht – die Feststellung, daß die CF₃-Reste in **18b** die kinetische Stabilität des Oxaquadracyclan-Gerüsts kaum beeinflussen, die Methoxycarbonyl-Reste diese herabsetzen. Bezüglich der unterschiedlich dirigierenden Wirkung der RCO₂/CF₃-Substituenten (B- vs. C-Spaltung) ist anzumerken, daß π-Acceptoren an Cyclopropanen die Stärke der gegenüberliegenden C–C-Bindung erhöhen

können⁵³). Der in hochgespannten Gerüsten stabilisierend wirkende „Perfluoralkyl-Effekt“⁵⁴) wird hingegen mit einem Zusammenspiel kinetischer und thermodynamischer Beiträge interpretiert⁵⁵).

Tab. 1. Kinetische Daten der Oxaquadricyclan-Thermolysen

	Solvens	T [°C]	τ [min]	[kcal/mol], [e. u.]
18a	C_6D_6	85.0	141.9	$E_a = 32.6 \pm 0.3$
		95.0	40.3	$\lg A = 15.8$
		100.0	22.6	$\Delta H^\bullet = 31.9 \pm 0.3$ $\Delta S^\ddagger = 11.5 \pm 0.9$
18b	C_6D_6	113.0	55.0	$E_a = 32.2 \pm 1.4$
		123.5	20.55	$\lg A = 14.5$
		143.0	2.71	$\Delta H^\ddagger = 31.4 \pm 1.4$ $\Delta S^\ddagger = 5.4 \pm 3.6$
18d ⁴⁶⁾				$E_a = 30.0 \pm 1.0$
				$\lg A = 13.4$
				$\Delta H^\ddagger = 29.3 \pm 1.0$ $\Delta S^\ddagger = 0.2 \pm 2.5$
19a	$CDCl_3$	82.4	≈ 100.0	$\Delta G^\ddagger = 27.3$
19b	$CDCl_3$	100.0	≈ 40.0	$\Delta G^\ddagger = 28.1$
19c, d	$CDCl_3$	95.0	≈ 30.0	$\Delta G^\ddagger = 27.5$
20a	$CDCl_3$	60.0	80.0	$E_a = 23.5 \pm 1.0$
		65.0	41.0	$\lg A = 11.6$
		75.7	15.4	$\Delta H^\ddagger = 22.8 \pm 1.0$
		82.4	8.1	$\Delta S^\ddagger = -7.6 \pm 2.8$
20b	$CDCl_3$	93.6	107.0	$\Delta G^\ddagger = 28.3$
20c	$CDCl_3$	100.0	≈ 50.0	$\Delta G^\ddagger = 28.2$

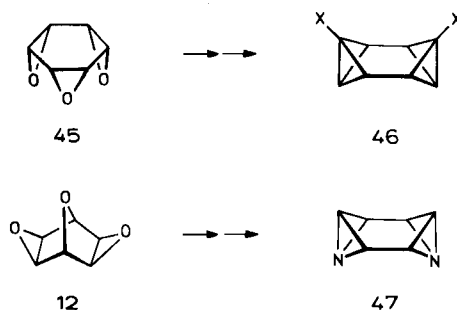
Die Spezifität der internen Cycloaddition **20a** \rightarrow **38a** und deren relativ niedrige Aktivierungsbarriere werten wir als Indizien dafür, daß diese Reaktion nicht – wie bei den analogen (homologen) Dicarbonestern **18d**, **19a–d**, **20b** – über das Carbonylylid (**36a**), sondern konzertiert im Sinne einer symmetrieerlaubten $[\pi 2 + \sigma 2 + \sigma 2]$ -Addition (**42**) abläuft. Der für **20c** gegenüber **18b** erhöhte Anteil der B-Spaltung könnte auch in diesem Fall zumindest eine Beteiligung der mit **42**



skizzierten Addition manifestieren. Daß im hochgespannten Oxaquadricyclan-Gerüst die Aktivierungsbarrieren mehrerer Additionstypen nicht sonderlich auseinanderliegen, geht auch aus einer kürzlich von *Nishida et al.*⁵⁶⁾ publizierten Mitteilung hervor: Das Grundgerüst **18a** (nicht der Diester **18d**) reagiert mit Tetracyanethylen – im Einklang mit der auf MO-Betrachtungen basierenden Prognose¹²⁾ – bei Raumtemperatur rasch und einheitlich (wahrscheinlich) im Sinne einer $[\pi 2 + \sigma 2 + \sigma 2]$ -Addition an die Bishomocyclobutadien-Einheit (**43**) zu **44**.

Anmerkungen

Der Anwendungsbereich der Sequenz **A** \rightarrow **E/F** als Oxepin/Benzoloxid-Synthese ist durch die Beschränkungen der einzelnen Schritte umrissen²⁾. Für die Schritte **A** \rightarrow **B** besteht eine wertvolle Erweiterung in der Anwendung hoher Drucke¹⁶⁾ auf Diels-Alder-Additionen mit Furanen⁵⁷⁾ und in der auf 7-Oxanorbornadiene hin noch nicht systematisch eruierten Anwendung der diversen acetylenäquivalenten Dienophile^{35,36)} *). Das hier für das Grundgerüst ausgearbeitete Verfahren ist auf zahlreiche substituierte Furane übertragbar. Mit der guten Verfügbarkeit von **8a** bzw. dessen Dioxid **12** wird letzteres in seiner Qualität als 1,2:3,6:4,5-Trisanhydro-*cis*-inosit interessant – als Edukt für Vorhaben, wie sie ähnlich mit dem isomeren *cis*-Benzoltrioxid **45** (1,2:3,4:5,6-Trisanhydro-*cis*-inosit) realisiert wurden (u. a. im Bereich der polyfunktionalisierten Cyclohexane⁵⁸⁾ und Heteropolycyclen⁵⁹⁾). So verfolgen wir u. a. in Analogie zum Aufbau des Octabisvalen-Gerüsts **46** aus **45**⁶⁰⁾ die Brauchbarkeit von **12** zur Herstellung des Diazaoctabisvalens **47**.



Hinsichtlich der Konkurrenzmöglichkeiten im zweiten Schritt **B** \rightarrow **C**, der Photoanregung der Oxanorbornadiene, ist hier gezeigt, daß in Abwesenheit von M^+/M^- -Resten an den Doppelbindungen direkte und indirekte Anregung hochselektiv, wenn nicht exklusiv die $[2 + 2]$ -Isomerisierung bewirken. Auch in Ester-/Aryl-substituierten Derivaten ist die Konkurrenz durch Fulvenbildung, d. h. Umlagerung, geringfügig. Die $[2 + 2]$ -Addition wird aber bei push-pull- (**21**) bzw. Aryol-Substitution völlig unterdrückt, wobei die Konkurrenzprozesse nur teilweise bekannt sind.

*) *Anmerkung bei der Korrektur* (25. 11. 1985): Bei unseren Bemühungen, **8a** alternativ aus dem Addukt von Furan mit (*E*)-1,2-Bis(phenylsulfonyl)ethylen³⁶⁾ zu gewinnen, konnten wir mit diversen Abbaufahrten nur bescheidene, mit der oben beschriebenen nicht konkurrenzfähige Ausbeuten erzielen. In einer soeben erschienenen Arbeit von *S. Mirsadeghi* und *B. Rickborn* (J. Org. Chem. **50**, 4340 (1985)) wird ausführlich über diesen Weg berichtet, die Ausbeute an **8a** wird als "competitive" gewertet.

Die Formulierung der Oxaquadricyclan \rightarrow Oxepin-Thermolyse ($C \rightarrow E$) mit einer einleitenden, (je nach Substitution?) irreversiblen 1,3-dipolaren Cycloreversion als geschwindigkeitsbestimmendem Schritt bzw. mit den daraus resultierenden Carbonylyliden **D** als gemeinsamen Zwischenprodukten für die Oxepine und die [4 + 2]-Cycloaddukte (z. B. **2b**) wird vor allem durch die Befunde mit dem CF_3 -Derivat **18b** untermauert. Mit den Beispielen **18a, b** ist auch manifestiert, daß die Selektivität dieser [4 + 2]-Cycloreversion $C \rightarrow D$ nicht an die für die Herstellung von Carbonylyliden aus Epoxiden generell günstige M^- -Substitution (CO_2CH_3 , CN) gebunden ist. Die Konkurrenz durch A-Spaltung ($C \rightarrow B$) hat nur bei massiver Einflußnahme (z. B. im 5,6-Diphenyl-1,4-dicarbonester⁶¹) eine Chance.

Diese Arbeit wurde durch die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* und den *Fonds der Chemischen Industrie* gefördert. Herrn Prof. Dr. G. Kaupp danken wir für die Matrix-Tiefemperaturphotolysen.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Bock-Monoskop, nicht korrigiert. — IR: Perkin-Elmer PE 125. — UV: Zeiss DMR 21. — 1H , ^{13}C -NMR: Varian A 60 D, EM 360, EM 390, Bruker WH 90, WH 250, HX 360 ($\delta_{TMS} = 0$; wo nicht anders spezifiziert, wurde bei 60 MHz gemessen; die durch* markierten Zuordnungen sind vertauschbar). — MS: Varian-MAT CH-4. — Alle Belichtungsexperimente wurden in wasserfreien entgastem Lösungsmitteln durchgeführt.

exo-/endo-3,5,10-Trioxatricyclo[5.2.1.0^{2,6}]dec-8-en-4-on (1a/2a): Die Mischung von 576 g (6.0 mol) Vinylencarbonat (1,3-Dioxol-2-on) und 102 g (1.5 mol) Furan wird im Autoklaven 17–20 h bei 120–127°C geschüttelt. Destillativ (2.7 mbar, bis 150°C) isoliert man zuerst 450–500 g restliches Vinylencarbonat, dann (0.03 mbar, 150–170°C) 70–80 g (30–35%, bezogen auf Furan) **1a/2a**-Gemisch (1:4), das in der Vorlage erstarrt. Es wird ohne weitere Reinigung verwendet. Die Trennung gelingt chromatographisch an Kieselgel (1.0 g **1a/2a**, 60 \times 3 cm, Benzol/Ethylacetat 1:1): 800 mg **2a**, 200 mg **1a**.

1a: Farblose Kristalle, Schmp. 138°C (Benzol). — IR (KBr): 3085, 3035, 1773 (C=O), 1370, 1170, 1069, 1019, 909, 811, 768, 702, 638 cm^{-1} . — 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 6.48$ (m, 8-, 9-H), 5.10 (m, 1-, 7-H), 4.70 (s, 2-, 6-H). — ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 134.8$ (C-8, -9), 80.8 (C-1, -7), 76.5 (C-2, -6).

$C_7H_6O_4$ (154.1) Ber. C 54.55 H 3.92 **1a**: Gef. C 54.64 H 4.10
2a: Gef. C 54.40 H 4.01

2a: Farblose Kristalle, Schmp. 150°C (Benzol). — IR (KBr): 3090, 3040, 2995, 1783 (C=O), 1370, 1151, 1090, 1070, 1028, 903, 845, 764, 723, 559 cm^{-1} . — 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 6.55$ (m, 8-, 9-H), 5.3–4.95 (m, 1-, 6-H und 2-, 7-H). — ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 134.2$ (C-8, -9), 79.4 (C-1, -7), 74.4 (C-2, -6).

8,9-Dimethoxy-exo-/endo-3,5,10-Trioxatricyclo[5.2.1.0^{2,6}]dec-8-en-4-on (1b/2b): 2.4 g (18.8 mmol) 3,4-Dimethoxyfuran (**7c**)³⁰ und 4.0 g (46.5 mmol) Vinylencarbonat werden bei 135°C 8 h unter Stickstoff gerührt. Danach wird überschüssiges Vinylencarbonat bei 70–80°C/0.05 Torr abdestilliert und der Rückstand über Kieselgel (Ethylacetat/Petrolether 2:1) filtriert: 3.5 g (87%) **1b/2b** (1:4, $R_F = 0.65$). Dieses wird weiter verwendet. Aus *n*-Hexan kristallisieren 2.4 g reines **2b**, farblose Nadeln, Schmp. 106°C.

1b: 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 3.65$ (s, 2 OCH_3), 4.63 (s, 2-, 6-H), 4.80 (s, 1-, 7-H).

2b: IR (KBr): 2990, 2950, 2850, 1850, 1810, 1790 (C=O), 1685 (C=C), 1465, 1365, 1230, 1210, 1145, 1075, 1020, 840, 745 cm^{-1} . — 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 3.60$ (s, 2 OCH_3), 4.88 (m,

2-, 6-H), 5.00 (m, 1-, 7-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 59.2$ (2 OCH_3), 74.9 (C-2, -6), 78.7 (C-1, -7), 136.1 (C-8, -9), 155.0 (C-4).

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_6$ (214.2) Ber. C 50.47 H 4.71 Gef. C 50.55 H 4.62

7-Oxabicyclo[2.2.1]hept-5-en-exo-2,exo-3/endo-2,endo-3-diol (3a/4a): Die Lösung von 77.0 g (0.50 mol) **1a/2a** (1:4) in 500 ml 1 M KOH wird 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen und Neutralisieren mit 3 M HCl entfernt man den größten Teil des Wassers i. Vak. und digeriert den Rückstand mehrmals mit Methylacetat. Nach Trocknen und Einengen verbleiben 62.0 g (97%) **3a/4a** (1:4) als farbloses, langsam erstarrendes Öl¹⁴⁾, das ohne weitere Reinigung verwendet wird. Die Trennung erfolgt chromatographisch an Kieselgel (1.0 g **3a/4a**, 60 × 3 cm, Methylacetat): 800 mg **4a**, 200 mg **3a**.

3a: Farblose Kristalle, Schmp. 100 °C (Ether). — IR (KBr): 3400, 3000, 2960, 2920, 1438 (C=C), 1330, 1295, 1187, 1098, 1078, 1003, 894, 830, 781, 700, 646 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.34$ (m, 5-, 6-H), 4.77 (m, 1-, 4-H), 4.08 (br. s, 2 OH), 3.84 (br. s, 2-, 3-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 135.3$ (C-5, -6), 83.8 (C-1, -4), 68.1 (C-2, -3); $J_{\text{C-1,H}} = J_{\text{C-4,H}} = 166$, $J_{\text{C-2,H}} = J_{\text{C-3,H}} = 158$, $J_{\text{C-5,H}} = J_{\text{C-6,H}} = 176$ Hz.

$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3$ (128.1) Ber. C 56.25 H 6.29 **3a:** Gef. C 56.28 H 6.34

4a: Gef. C 56.10 H 6.11

4a: Farblose Kristalle, Schmp. 153 °C (Ether). — IR (KBr): 3320 (OH), 3025, 2955, 2915 (C-H), 1420, 1396, 1330, 1296, 1264, 1225, 1162, 1101, 1080, 1027, 991, 904, 897, 790, 727, 605 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.50$ (m, 5-, 6-H), 5.1–4.7 (m, 1-, 4-H), 4.35–3.9 (m, 2-, 3-H), 3.4–3.05 (m, 2 OH). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 134.9$ (C-5, -6), 80.4 (C-1, -4), 67.1 (C-2, -3); $J_{\text{C-1,H}} = J_{\text{C-4,H}} = 166$, $J_{\text{C-2,H}} = J_{\text{C-3,H}} = 158$, $J_{\text{C-5,H}} = J_{\text{C-6,H}} = 176$ Hz.

5,6-Dimethoxy-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-en-exo-2,exo-3/endo-2,endo-3-diol (3b/4b): 1.1 g (5.14 mmol) **1b/2b** (1:4) und 5.0 g (15.8 mmol) $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ werden in 30 ml Wasser unter Rühren 6 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wird ein starker CO_2 -Strom durch die Reaktionsmischung geleitet (10 min), danach der größte Teil des Wassers i. Vak. entfernt und der Rückstand mehrmals mit Ethylacetat digeriert. Nach Trocknen und Abdestillieren des Lösungsmittels: 870 mg (90%) **3b/4b** (1:4), farblose Kristalle. Aus reinem **2b** gewinnt man reines **4b**.

3b: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.60$ (s, 2 OCH_3), 3.95 (br. m, 2 OH), 4.00 (s, 2-, 3-H), 4.37 (s, 1-, 4-H).

4b: Farblose Kristalle, Schmp. 70 °C (Ether). — IR (KBr): 3420, 3340, 2950, 2850, 1695 (C=C), 1450, 1405, 1350, 1250, 1180, 1145, 1105, 1020, 825, 780 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.40$ (br. s, 2 OH), 3.73 (s, 2 OCH_3), 4.23 (m, 2-, 3-H), 4.65 (m, 1-, 4-H).

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_5$ (188.2) Ber. C 51.06 H 6.43 Gef. C 51.24 H 6.63

exo-/endo-3,5,10-Trioxatricyclo[5.2.1.0^{2,6}]dec-8-en-4-thion (5a/6a): Die gerührte Lösung von 62.0 g (0.48 mol) **3a/4a** (1:4) und 90.0 g (0.51 mol) *N,N'*-Thiocarbonyldiimidazol (aus 59 g Thiophosgen und 140 g Imidazol⁶²⁾ in 3 l wasserfreiem Toluol wird 4 h unter Rückfluß erhitzt. Die noch heiße Reaktionsmischung wird dreimal mit heißem Wasser gewaschen, nach Abkühlen getrocknet, auf ca. 1 l eingengt und auf 0 °C abgekühlt. Der Kristallkuchen wird aus Benzol umkristallisiert: 58.0 g (68%) Gemisch **5a/6a** (1:4), das ohne weitere Reinigung eingesetzt wird. Die Trennung erfolgt säulenchromatographisch an Kieselgel (1.0 g **5a/6a**, 60 × 3 cm, Benzol/Ethylacetat 2:1): ca. 750 mg **6a**, ca. 250 mg **5a**.

5a: Farblose Kristalle, Schmp. 170°C (Benzol). — IR (KBr): 3085, 3015, 2915, 1340, 1270, 1248, 1155, 992, 911, 891, 802, 701 cm^{-1} . — UV (Ethanol): λ_{max} (ϵ) = 300 (32), 237 nm (20850). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 6.45 (m, 8-, 9-H), 5.18 (m, 1-, 7-H), 5.02 (s, 2-, 6-H).

$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3\text{S}$ (170.2) Ber. C 49.40 H 3.55 S 18.84 **5a:** Gef. C 49.49 H 3.75 S 18.85

6a: Gef. C 49.56 H 3.59 S 18.83

6a: Farblose Kristalle, Schmp. 160°C (Benzol). — IR (KBr): 3040, 2910, 1350, 1340, 1291, 1278, 1145, 1023, 1012, 884, 842, 724, 610 cm^{-1} . — UV (Ethanol): λ_{max} (ϵ) = 300 (32), 237 nm (19900). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 6.58 (m, 8-, 9-H), 5.4–5.2 (m, 1-, 7-H und 2-, 6-H).

8,9-Dimethoxy-exo-/endo-3,5,10-trioxatricyclo[5.2.1.0^{2,6}]dec-8-en-4-thion (5b/6b): Die gerührte Lösung von 710 mg (3.8 mmol) **3b/4b** (1:4) und 1.10 g (9.1 mmol) 4-(Dimethylamino)pyridin in 15 ml wasserfreiem Methylenchlorid wird bei 0°C unter N_2 mit 0.35 ml (520 mg, 4.52 mmol) Thiophosgen versetzt (orangeroter Niederschlag). Nach 1 h Rühren bei 0°C werden 10 g Kieselgel zugegeben, das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand über Kieselgel filtriert (Ethylacetat/Hexan 1:1): 390 mg (45%) **5b/6b** (1:4). Die Trennung gelingt chromatographisch an Kieselgel (Petrolether/Ethylacetat 2:1): 280 mg **6b** (R_F = 0.48) und 70 mg **5b** (R_F = 0.35).

5b: Farblose Kristalle, Schmp. 156°C (Ether). — IR (KBr): 2980, 2950, 2830, 1690 ($\text{C}=\text{C}$), 1460, 1355, 1310, 1260, 1235, 1175, 1145, 1020, 880, 835 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 3.73 (s, 2 OCH_3), 4.87 (m, 2-, 6-H), 5.30 (m, 1-, 7-H).

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_5\text{S}$ (230.2) Ber. C 46.95 H 4.38 S 13.93 **5b:** Gef. C 47.01 H 4.34 S 14.32

6b: Gef. C 47.16 H 4.40 S 14.24

6b: Farblose Kristalle, Schmp. 122°C (Ether). — IR (KBr): 2970, 2840, 1690 ($\text{C}=\text{C}$), 1450, 1335, 1290, 1215, 1190, 1145, 990, 965, 945, 830, 740, 730 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 3.66 (s, 2 OCH_3), 4.83 (m, 2-, 6-H), 4.97 (m, 1-, 7-H).

7-Oxabicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (8a): Die Lösung von 58.0 g (0.33 mol) **5a/6a** (1:4) in 1.2 l destilliertem Triethylphosphit wird 120 h bei einer über das Vakuum von 225–240 mbar (Manostat) geregelten, durch ein Innenthermometer kontrollierten Temperatur von 115–120°C zum Sieden erhitzt (Badtemp. 140–145°C), wobei man **8a** im Gemisch mit Furan und Triethylphosphit laufend über eine Drehbandkolonne (wirksame Bandlänge 1.50 m) mit angeschlossener Kühlfalle (–78°C) aus dem Reaktionsgemisch in eine eisgekühlte Vorlage abdestilliert. Die Destillationsgeschwindigkeit wird von anfänglich 2 Tropfen pro min (Rücklaufverhältnis ca. 100; Kolonnenkopftemp. 86–96°C) auf ca. 1 Tropfen pro 5 min (Rücklaufverhältnis ca. 1000; Kolonnenkopftemp. 90–115°C) gesenkt. Das Destillat aus **8a** und Triethylphosphit (ca. 60 g; 35% **8a**) (die Kühlfalle enthält neben geringen Spuren **8a** und Phosphit ca. 4 g (18%) Furan) wird erneut über eine Drehbandkolonne (wirksame Bandlänge 1.50 m) destilliert, wobei man bei 225 mbar/84°C (Rücklaufverhältnis ca. 100) 19.0 g (61%) reines **8a** als farblose, stark lichtbrechende, luftempfindliche und intensiv süß riechende Flüssigkeit erhält, die bei Normaldruck bei 129°C unzersetzt siedet und bei 11°C erstarzt. Das bei der Reaktion im Kolonnensumpf zurückbleibende überschüssige Triethylphosphit (Sdp. 99°C/225 mbar) kann durch Drehbanddestillation von Triethylthiophosphat (Sdp. 153°C/225 mbar) abgetrennt und erneut eingesetzt werden. — IR (Film): 3080, 3010, 1281, 1020, 872, 710, 659, 600 cm^{-1} . — UV (Acetonitril): λ_{max} (ϵ) = 247 nm (124); ϵ_{220} = 480. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 7.03 (m, 2-, 3-, 5-, 6-H), 5.40 (m, 1-, 4-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 144.7 (C-2, -3, -5, 6-), 82.5 (C-1, -4); $J_{\text{C-2,H}}$ = $J_{\text{C-3,H}}$ = $J_{\text{C-5,H}}$ = $J_{\text{C-6,H}}$ = 180.7, $J_{\text{C-1,H}}$ = $J_{\text{C-4,H}}$ = 166.0 Hz. — MS (70 eV): u. a. m/z = 95 ($\text{M}^+ + 1$, 3%), 94 (M^+ , 38), 69 (5), 68 ($\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_2$, 100), 66 (38), 65 (28).

$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$ (94.1) Ber. C 76.57 H 6.43 Gef. C 76.41 H 6.64

2,3-Bis(trifluormethyl)-7-oxabicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (8b): 4.0 g (50.0 mmol) Furan und 12.0 g (73.0 mmol) Hexafluor-2-butan werden bei -80°C in ein Bombenrohr kondensiert und 100 h bei 0°C gehalten. Nach Destillation 11.0 g (81%) farblose Flüssigkeit, Sdp. $38^{\circ}\text{C}/25$ Torr. — UV (Ethanol): λ_{max} (ϵ) = 258 (sh, 120), 229 nm (sh, 260). — IR (Film): 1700, 1560, 1350, 1310, 1280, 1140 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 7.27 (AA', 5-, 6-H), 5.69 (BB', 1-, 4-H).

$\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_6\text{O}$ (230.1) Ber. C 41.73 H 1.74 Gef. C 41.51 H 2.06

5-Oxatetracyclo[4.3.0.0^{2,4}.0^{3,7}]non-8-en-8,9-dicarbonsäure-dimethylester (10): Die Lösung von 941 mg (10.0 mmol) **8a** in 14.2 g (100.0 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester (ADM) wird 2 h bei 100°C gehalten. Nach Entfernen von überschüss. ADM i. Vak. chromatographiert man den Rückstand an Kiesigel (60 \times 3 cm, 150 g, Benzol/Ethylacetat 9:1), wobei man nach restlichem ADM **10** als farbloses Öl isoliert. Aus wenig Ether bei -20°C 1.91 g (81%) farblose Kristalle, Schmp. 48°C . — IR (KBr): 3005, 2980, 2935, 2830, 1740 (C=O), 1605 (C=C), 1422, 1331, 1301, 1269, 1224, 1131, 1091, 1076, 1028, 970, 874, 790 cm^{-1} . — UV (Acetonitril): λ_{max} (ϵ) = 235 nm (7650). — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 4.67 (ddt, 4-H), 4.19 (ddt, 6-H), 3.78 (s, 2 OCH₃), 3.01 (ddd, 1-, 7-H), 7.84 (ddd, 2-, 3-H); $J_{1,2} = J_{3,7} = 1.2$, $J_{1,4} = J_{4,7} = 1.2$, $J_{1,6} = J_{6,7} = 2.5$, $J_{2,4} = J_{3,4} = 3.5$, $J_{2,6} = J_{3,6} = 1.2$, $J_{4,6} = 0.8$ Hz.

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_5$ (236.2) Ber. C 61.02 H 5.12 Gef. C 60.92 H 5.33

(1 α ,2 α ,4 α ,5 α)-3,8-Dioxatricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct-6-en (11): Die Lösung von 470 mg (5.0 mmol) **8a** und 1.36 g (5.5 mmol) 70proz. *m*-Chlorperbenzoesäure in 50 ml wasserfreiem Chloroform wird unter Zusatz von 2 g Dinatriumhydrogenphosphat 72 h bei 0°C gerührt. Nach Filtrieren und Einengen wird der Rückstand an Al_2O_3 (bas.) chromatographiert (Akt-Stufe III, 60 \times 3 cm, 300 g Ethylacetat/Benzol 9:1). Nach überschüss. Persäure (erste Fraktion) und restlicher *m*-Chlorperbenzoesäure (zweite Fraktion) isoliert man in der dritten Fraktion 500 mg (91%) **11** als farbloses Öl, das bei -40°C kristallisiert; Schmp. 41°C . — UV (Acetonitril): $\epsilon_{220} = 1200$. — IR (Film): 3000, 1718, 1670, 1365, 1289, 1026, 915, 895, 860, 791, 680, 652 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 6.13 (m, 6-, 7-H), 4.63 (m, 1-, 5-H), 3.30 (s, 2-, 4-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 139.3 (C-6, -7), 76.8 (C-1, -5), 55.5 (C-2, -4).

$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2$ (110.1) Ber. C 65.45 H 5.49 Gef. C 65.57 H 5.53

(1 α ,2 α ,4 α ,5 α ,6 α ,8 α)-3,7,9-Trioxatetracyclo[3.3.1.0^{2,4}.0^{6,8}]nonan (12): Die Lösung von 470 mg (5.0 mmol) **8a** und 5.0 g (20.0 mmol) 70proz. *m*-Chlorperbenzoesäure in 50 ml wasserfreiem Chloroform wird 12 h bei 0°C gerührt. Nach Filtrieren und Einengen wird der Rückstand aus 20 ml Ether kristallisiert: 520 mg (83%) lange, farblose Plättchen, Schmp. 118°C . — IR (KBr): 3065, 3055, 3025, 3015, 1331, 1242, 1225, 1170, 1029, 890, 868, 860, 835, 804, 684, 464 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 4.46 (s, 1-, 5-H), 3.50 (s, 2-, 4-, 6-, 8-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 72.2 (C-1, -5), 51.5 (C-2, -4, -6, -8). — MS (70 eV): u. a. $m/z = 127$ ($\text{M}^+ + \text{H}$, 1%), 126 (M^+ , 16), 97 (21), 71 (38), 69 (31), 68 (58), 41 (57), 39 (100).

$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3$ (126.1) Ber. C 57.14 H 4.80 Gef. C 57.26 H 5.03

2-[(2-Propinyloxy)methyl]furan (14c): Zu einer Suspension von 2.5 g (105.0 mmol) Natriumhydrid in 50 ml wasserfreiem Ether tropft man 9.8 g (0.10 mol) **14a**, versetzt nach 24 h mit 0.2 g wasserfreiem Natriumiodid und 17.8 g (150.0 mmol) Propargylbromid und rührt bis zum Totalumsatz (DC, ca. 10 h). Nach üblicher Aufarbeitung 11.2 g (82%) farblose Flüssigkeit, Sdp. $73^{\circ}\text{C}/12$ Torr. — IR (CCl_4): 3280, 3120, 2900, 2850, 2110, 1500, 1440, 1350, 1260, 1220, 1145, 1065, 1005, 915, 880, 735 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 7.25 (m, 5-H), 6.2 (m, 3-, 4-H), 4.45 (s, 1'-H), 3.97 (d, OCH₂C \equiv), 2.27 (t, \equiv CH).

$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$ (136.2) Ber. C 70.57 H 5.92 Gef. C 70.51 H 5.67

2-[2-(2-Propinyloxy)ethyl]furan (**14d**): Zur Suspension von 1.3 g (54.0 mmol) Natriumhydrid in 40 ml wasserfreiem Ether tropft man unter Rühren 5.8 g (50.0 mmol) **14b**⁶¹. Nach 24 h versetzt man mit 0.2 g wasserfreiem Natriumhydrid und 8.9 g (74.0 mmol) Propargylbromid. Nach Totalumsatz (evtl. nach Zugabe von bis zu 20 mmol Bromid, DC) wird hydrolysiert und mit Ether extrahiert. Die org. Phase wird mit 2 N HCl und Wasser gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Einengen i. Vak. und Destillation Ausb. 5.7 g (70%) farblose Flüssigkeit, Sdp. 82°C/12 Torr. — IR (CCl₄): 3280, 2860, 2120, 1595, 1505, 1440, 1355, 1145, 1090, 1000, 910, 800, 730 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.07 (d, 5-H), 6.07 (dd, 4-H), 5.87 (d, 3-H), 4.02 (d, OCH₂C≡), 3.62 (t, 2'-H), 2.83 (t, 1'-H), 2.22 (t, ≡CH).

C₉H₁₀O₂ (150.2) Ber. C 71.98 H 6.71 Gef. C 71.98 H 6.76

1-(Hydroxymethyl)-7-oxabicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2,3-dicarbonsäure-dimethylester (**15a**): Die Lösung von 980 mg (10.0 mmol) **14a** und 1.70 g (12.0 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester in 30 ml Toluol wird 6 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Einengen i. Vak. und PSC (Chromatotron, 4 mm SiO₂, Ether/Hexan/Ethylacetat 2:1:1) 1.84 g (77%) farbloses Öl. — IR (Film): 3400, 2900, 1710, 1620, 1430, 1300, 1240, 1210, 1180, 1100, 1060, 1040, 990, 960, 920, 880, 850, 820, 780, 750, 710 cm⁻¹. — UV (Acetonitril): λ_{max} (ε) = 284 nm (1200). — ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 7.24 (dd, 5-H), 7.06 (dd, 6-H), 5.68 (d, 4-H), 4.15 (m, 1'-H), 4.35 (m, 1'-H), 3.85 (s, OCH₃), 3.80 (s, OCH₃), 3.05 (m, OH); J_{4,5} = 1.8, J_{5,6} = 5.8 Hz.

C₁₁H₁₂O₆ (240.2) Ber. C 55.00 H 5.04 Gef. C 54.95 H 5.14

1-(2-Hydroxyethyl)-7-oxabicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2,3-dicarbonsäure-dimethylester (**15b**): 5.0 g (52.0 mmol) **14b**⁶¹, 8.5 g (60.0 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester, 30 ml Toluol, 9 h Rückfluß. Nach PSC (Chromatotron, 4 mm SiO₂, Hexan/Ether 1:3) 10.2 g (77%) farbloses Öl. — IR (Film): 3500, 2980, 1700, 1630, 1430, 1300, 1250, 1220, 1180, 1100, 1070, 1030, 980, 920, 830, 810, 780, 750, 700 cm⁻¹. — UV (Acetonitril): λ_{max} (ε) = 284 nm (1400). — ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 7.21 (dd, 5-H), 7.07 (dd, 6-H), 5.67 (d, 4-H), 3.85 (s, OCH₃), 3.78 (s, OCH₃), 3.9–3.8 (m, 2'-H), 2.6–2.3 (m, 1'-H), 2.1 (m, OH); J_{4,5} = 2.0, J_{5,6} = 4.4 Hz.

C₁₂H₁₄O₆ (254.2) Ber. C 56.69 H 5.55 Gef. C 56.30 H 5.31

1-[(E)-3-(Methoxycarbonyl)propenyloxy]methyl-7-oxabicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2,3-dicarbonsäure-dimethylester (**16a**): Zur Lösung von 980 mg (4.1 mmol) **15a** und 1.01 g (10.0 mmol) Triethylamin in 50 ml Ether tropft man bei 0°C langsam eine Lösung von 740 mg (5.0 mmol) Fumarsäurechlorid-monomethylester in 10 ml Ether. Man läßt auf Raumtemp. kommen, rührt noch 3 h, versetzt mit Wasser und extrahiert mit Ether. Nach üblicher Aufarbeitung aus Methanol 1.35 g (94%) **16a**, farblose Kristalle, Schmp. 53°C. — IR (KBr): 3100, 2950, 1715, 1630, 1430, 1310, 1280, 1240, 1155, 1010, 855, 700 cm⁻¹. — UV (Acetonitril): λ_{max} (ε) = 281 nm (1400). — ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 7.28 (dd, 5-H), 7.06 (d, 6-H), 6.89 (d, 2'-, 3'-H), 5.73 (d, 4-H), 4.98 (d, 1'-H), 4.90 (d, 1'-H), 3.84 (s, OCH₃), 3.80 (s, OCH₃), 3.78 (s, OCH₃); J_{4,5} = 1.8, J_{5,6} = 5.5 Hz.

C₁₆H₁₆O₉ (352.3) Ber. C 54.55 H 4.58 Gef. C 54.25 H 4.50

1-[2-(E)-3-(Methoxycarbonyl)propenyloxy]ethyl-7-oxabicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2,3-dicarbonsäure-dimethylester (**16b**): 1.83 g (71.0 mmol) **15b**, 1.45 g (0.01 mol) reines Triethylamin in 100 ml Ether (-30°C), 1.07 g (71.0 mmol) Fumarsäurechlorid-monomethylester in 20 ml Ether. Aus Ether/Hexan 2.2 g (84%) **16b**, farblose Kristalle, Schmp. 74°C. — IR (KBr): 2960, 1720, 1710, 1640, 1435, 1425, 1340, 1310, 1260, 1240, 1175, 1120, 1090, 1025, 975, 920, 890, 870, 810, 770 cm⁻¹. — UV (Acetonitril): λ_{max} (ε) = 282 nm (1400). — ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 7.20 (dd, 5-H), 7.06 (d, 6-H), 6.84 (s, 2'-, 3'-H), 5.65 (d, 4-H),

4.35 (t, 2'-H), 3.85 (s, OCH₃), 3.81 (s, OCH₃), 3.78 (s, OCH₃), 2.67 (dt), 2.56 (dt), (1'-H); $J_{4,5} = 1.8$, $J_{5,6} = 5.5$ Hz.

$C_{17}H_{18}O_9$ (366.3) Ber. C 55.74 H 4.95 Gef. C 55.40 H 4.89

1-[(Propenoxy)methyl]-7-oxabicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2,3-dicarbonsäure-dimethylester (**16c**): 2.00 g (8.3 mmol) **15a**, 1.01 g (10.0 mmol) Triethylamin, 100 ml Ether (-20°C); 750 mg (8.3 mmol) Acryloylchlorid (10 ml Ether). Nach PSC (Chromatotron, 4 mm SiO₂, Cyclohexan/Ethylacetat 1:1) 2.15 g (88%) farbloses Öl. — IR (Film): 2940, 1710, 1620, 1410, 1390, 1300, 1280, 1250, 1170, 1105, 1060, 1050, 1030, 970, 900, 800, 770 cm⁻¹. — UV (Acetonitril): $\lambda_{max} = 282$ nm. — ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): $\delta = 7.27$ (dd, 5-H), 7.05 (d, 6-H), 6.43 (dd, 3_c-H), 6.13 (dd, 2'-H), 5.82 (dd, 3_f-H), 5.72 (d, 4-H), 4.94 (d, 1'-H), 4.83 (d, 1'-H), 3.83 (s, OCH₃), 3.81 (s, OCH₃); $J_{4,5} = 1.8$, $J_{5,6} = 5.5$ Hz.

1-[2-(Propenoxy)ethyl]-7-oxabicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2,3-dicarbonsäure-dimethylester (**16d**): 2.54 g (10.0 mmol) **15b**, 3.03 g (30.0 mmol) Triethylamin, 100 ml Ether (-30°C), 905 mg (10.0 mmol) Acryloylchlorid (10 ml Ether). Nach PSC (Chromatotron, 4 mm SiO₂, Ether/Hexan 3:1) 2.72 g (88%) farbloses Öl. — IR (Film): 2980, 1720, 1610, 1440, 1400, 1260, 1180, 1120, 1060, 1050, 970, 920, 810, 730, 710 cm⁻¹. — UV (Acetonitril): $\lambda_{max} = 283$ nm. — ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): $\delta = 7.19$ (dd, 5-H), 7.04 (d, 6-H), 6.41 (dd, 3_c-H), 6.12 (dd, 2'-H), 5.84 (dd, 3_f-H), 5.67 (d, 4-H), 4.3 (m, 2'-H), 2.6 (m, 1'-H); $J_{4,5} = 1.8$, $J_{5,6} = 5.3$ Hz.

1-[2-Propinyloxy)methyl]-7-oxabicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2,3-dicarbonsäure-dimethylester (**17a**): 700 mg (5.1 mmol) **14c**, 850 mg (6.0 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester, 15 ml Toluol, 6 h Rückfluß. Nach PSC (Chromatotron, 4 mm SiO₂, Ether/Hexan 3:1) 1.02 g (72%) farbloses Öl. — IR (Film): 3240, 2950, 2100, 1710, 1640, 1430, 1320, 1300, 1260, 1190, 1125, 1100, 1070, 1030, 960, 930, 890, 850, 790, 770, 755 cm⁻¹. — UV (Acetonitril): $\lambda_{max} = 283$ nm. — ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): $\delta = 7.23$ (dd, 5-H), 7.04 (d, 6-H), 5.71 (d, 4-H), 4.34 (d, 1'-H), 4.28 (dd, 1''-H), 4.21 (dd, 1''-H), 4.16 (d, 1'-H), 3.85 (s, OCH₃), 3.78 (s, OCH₃), 2.48 (t, \equiv CH); $J_{4,5} = 1.8$, $J_{5,6} = 5.3$ Hz.

$C_{14}H_{14}O_6$ (278.3) Ber. C 60.43 H 5.07 Gef. C 60.36 H 4.92

1-[2-(2-Propinyloxy)ethyl]-7-oxabicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2,3-dicarbonsäure-dimethylester (**17b**): 1.70 g (11.3 mmol) **14d**, 2.13 g (15.0 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester, 40 ml Toluol, 8 h Rückfluß. Nach PSC (Chromatotron, 4 mm SiO₂, Cyclohexan/Ether 1:1) 2.52 g (76%) farbloses Öl. — IR (Film): 3250, 2920, 2880, 2100, 1700, 1620, 1430, 1300, 1250, 1210, 1180, 1120, 1040, 1000, 975, 920, 880, 830 cm⁻¹. — UV (Acetonitril): $\lambda_{max} = 282$ nm. — ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): $\delta = 7.18$ (dd, 5-H), 7.06 (d, 6-H), 5.66 (d, 4-H), 4.14 (dd, 1''-H), 4.06 (dd, 1'-H), 3.8 (m, 2'-H), 3.5 (m, 2'-H), 3.83 (s, OCH₃), 3.76 (s, OCH₃), 2.57 (dt, 1'-H), 2.43 (dt, 1'-H), 2.42 (t, \equiv CH); $J_{4,5} = 2.3$, $J_{5,6} = 6.0$ Hz.

$C_{15}H_{16}O_6$ (292.3) Ber. C 61.64 H 5.52 Gef. C 61.40 H 5.56

1-[2-(2-Propinyloxy)methyl]-2,3-bis(trifluormethyl)-7-oxabicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-17c): In einem Bombenrohr werden zu 2.70 g (19.8 mmol) **14c** 4.80 g (29.6 mmol) Hexafluor-2-butan bei -78°C kondensiert. Nach Zuschmelzen beläßt man 100 h bei Raumtemp. Nach destillativer Aufarbeitung 5.36 g (90%) farbloses Öl, Sdp. 62°C/0.2 Torr. — IR (Film): 3280, 2970, 2100, 1700, 1550, 1430, 1320, 1300, 1250, 1200, 1140, 1000, 930, 880, 850, 710 cm⁻¹. — UV (Acetonitril): $\lambda_{max} (\epsilon) = 260$ nm (150). — ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): $\delta = 7.27$ (dd, 5-H), 7.13 (d, 6-H), 5.67 (m, 4-H), 4.28 (d, 1'-H), 4.21 (d, 1'-H), 4.35 (dd, 1'-H), 4.27 (dd, 1''-H), 2.50 (t, \equiv CH); $J_{4,5} = 1.7$, $J_{5,6} = 4.8$ Hz.

$C_{12}H_8F_6O_2$ (298.2) Ber. C 48.33 H 2.70 Gef. C 48.01 H 2.45

3-Oxatetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan (18a): Die Lösung von 4.70 g (50.0 mmol) **8a** in 600 ml wasserfreiem Aceton belichtet man 6 h bei -30°C (450 W Hg-Hochdruckbrenner, Pyrex-Filter). Danach wird das Lösungsmittel i. Vak. (530 mbar) über eine Drehbandkolonne (wirksame Bandlänge 1.50 m) abdestilliert (Rücklaufverhältnis ca. 10, Kolonnenkopftemp. ca. 20°C), wobei darauf zu achten ist, daß die Badtemp. 50°C nicht übersteigt. Anschließend destilliert man den Rückstand i. Vak. (65 mbar) über eine kurze Vigreuxkolonne (Badtemp. nicht über 60°C !), wobei zwischen 48 und 52°C 4.37 g (93%) **18a** in die eisgekühlte Vorlage destillieren. Farblose, stickig riechende Flüssigkeit, die bei -40°C erstarrt. — IR (Film): 3075, 1350, 1224, 1080, 993, 963, 900, 792, 760, 740 cm^{-1} . — UV (Methanol): $\epsilon_{220} = 35$. — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 4.28$ (m, 2-, 4-H), 1.75 (m, 1-, 5-, 6-, 7-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CCl}_4$ 3:1): $\delta = 62.4$ (C-2, -4), 16.3 (C-1, -5, -6, -7); $J_{\text{C-1,H}} = J_{\text{C-5,H}} = J_{\text{C-6,H}} = J_{\text{C-7,H}} = 200$, $J_{\text{C-2,H}} = J_{\text{C-4,H}} = 182$ Hz.

$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$ (94.1) Ber. C 76.57 H 6.43 Gef. C 76.40 H 6.72

1,5-Bis(trifluormethyl)-3-oxatetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan (18b): Die entgaste Lösung von 2.5 g (11.0 mmol) **8b** in 650 ml Aceton wird bis Totalumsatz (5 h) bei -30°C bestrahlt (Pyrexfilter). Man engt i. Vak. ein und destilliert das Rohprodukt: 2.0 g (80%) farblose Flüssigkeit, die bei ca. -30°C kristallisiert. Sdp. $60^{\circ}\text{C}/28$ Torr. — IR (Film): 1440, 1340, 1285, 1150 cm^{-1} . — UV (Ethanol): $\epsilon_{230} \leq 10$. — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 4.82$ (AA', 2-, 4-H), 2.71 (XX', 6-, 7-H).

$\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_6\text{O}$ (230.1) Ber. C 41.73 H 1.74 Gef. C 41.58 H 1.79

2-[(E)-3-(Methoxycarbonyl)propenyloxy]methyl-3-oxatetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-1,5-dicarbonsäure-dimethylester (19a): Die entgaste Lösung von 500 mg (1.40 mmol) **16a** in 300 ml Ether wird bei -30°C bis Totalumsatz (ca. 7 h) belichtet (TQ 150, Solidex-Filter). Nach Einengen i. Vak. bei 0°C wird der Rückstand von wenig polymerem Material durch Filtrieren über Kieselgel befreit (Ether). Aus Ether 450 mg (90%) farblose Kristalle, Schmp. 72°C . — IR (KBr): 3110, 3080, 2950, 1715, 1640, 1435, 1375, 1320, 1270, 1230, 1200, 1180, 1150, 1080, 990, 835, 770 cm^{-1} . — UV (Acetonitril): Endabs. ab 290 nm, $\epsilon_{280} = 200$. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): $\delta = 6.88$ (s, 2'', 3''-H), 5.00 (m, 4-H), 4.98 (d, 1'-H), 4.68 (d, 1'-H), 3.83 (s, OCH_3), 3.74 (s, OCH_3), 3.70 (s, OCH_3), 2.9 (m, 6-, 7-H); (C_6D_6): $\delta = 6.84$ (s, 2'', 3''-H), 4.62 (d, 4-H), 4.86 (d, 1'-H), 4.54 (d, 1'-H), 3.28 (s, OCH_3), 3.25 (s, OCH_3), 3.20 (s, OCH_3), 2.19 (d, 7-H), 2.08 (dd, 6-H); $J_{4,6} = 3.5$, $J_{6,7} = 3.2$ Hz.

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_9$ (352.3) Ber. C 54.55 H 4.58 Gef. C 54.49 H 4.45

2-[(E)-3-(Methoxycarbonyl)propenyloxy]ethyl-3-oxatetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-1,5-dicarbonsäure-dimethylester (19b): 500 mg (1.37 mmol) **16b**, 300 ml Ether, 7 h Belichtung bei -40°C (TQ 150, Solidex-Filter). Nach Einengen i. Vak. bei 0°C wird der Rückstand (laut $\text{DC}^1\text{H-NMR}$ hauptsächlich **19b** neben evtl. 10–30 mg gelblichem Fulven (vgl. **24**) und wenig Polymeren) durch PSC gereinigt (Chromatotron, 4 mm SiO_2 , Cyclohexan/Ethylacetat 1:1): 410 mg (82%) farbloses Öl. — IR (Film): 2890, 1710, 1420, 1370, 1280, 1250, 1200, 1140, 1060, 1020, 970, 910, 775 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): $\delta = 6.85$ (s, 2'', 3''-H), 4.94 (d, 4-H), 4.43 (t, 2'-H), 3.81 (s, OCH_3), 3.74 (s, OCH_3), 3.67 (s, OCH_3), 2.85 (dd, 6-H), 2.69 (d, 7-H), 2.45 (t, 1'-H); $J_{4,6} = 3.8$, $J_{6,7} = 3.2$ Hz.

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_9$ (366.3) Ber. C 55.74 H 4.95 Gef. C 55.74 H 4.74

2-[(Propenyloxy)methyl]-3-oxatetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-1,5-dicarbonsäure-dimethylester (19c): 500 mg (1.7 mmol) **16c**, 300 ml Ether, 10 h Belichtung bei -40°C . Nach PSC (Chromatotron, 4 mm SiO_2 , Cyclohexan/Ethylacetat 1:1) ca. 10 mg **16c** und 420 mg (83%) **19c** als farbloses Öl. — IR (CCl_4): 2940, 1720, 1620, 1430, 1380, 1360, 1290, 1270,

1250, 1120, 1080, 1060, 1040, 960, 950, 880, 830 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): δ = 6.44 (dd, $3''\text{-H}$), 6.13 (dd, $2''\text{-H}$), 5.88 (dd, $3'\text{-H}$), 5.00 (d, 4-H), 4.92 (d, $1'\text{-H}$), 4.63 (d, $1'\text{-H}$), 3.73 (s, OCH_3), 3.69 (s, OCH_3), 2.87–2.91 (m, 6-, 7-H); $J_{4,6}$ = 3.2, $J_{2',3'}$ = 12.0, $J_{2',3''}$ = 17.0, $J_{3',3''}$ = 1.8 Hz.

2-[2-(Propenyloxy)ethyl]-3-oxatetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-1,5-dicarbonsäure-dimethylester (**19d**): 500 mg (1.62 mmol) **16d**, 300 ml Ether, 7 h Belichtung bei -40°C . Nach PSC (Chromatotron, 4 mm SiO_2 , Cyclohexan/Ethylacetat 1:1) 390 mg (78%) **19d** als farbloses Öl. — IR (Film): 2950, 1610, 1420, 1390, 1360, 1320, 1270, 1240, 1180, 1130, 1060, 980, 900, 800, 770, 750 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): δ = 6.41 (dd, $3''\text{-H}$), 6.11 (dd, $2''\text{-H}$), 5.84 (dd, $3'\text{-H}$), 4.94 (d, 4-H), 4.4 (m, $2'\text{-H}$), 3.74 (s, OCH_3), 3.69 (s, OCH_3), 2.84 (dd, 6-H), 2.69 (d, 7-H), 2.43 (t, $1'\text{-H}$); $J_{4,6}$ = 3.0, $J_{6,7}$ = 4.5, $J_{2',3'}$ = 10.5, $J_{2',3''}$ = 16.0, $J_{3',3''}$ = 1.8 Hz.

2-[(2-Propinyloxy)methyl]-3-oxatetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-1,5-dicarbonsäure-dimethylester (**20a**): 1.20 g (4.3 mmol) **17a**, 300 ml Ether, 7 h Belichtung bei -40°C (TQ 150, Solidex-Filter). Nach Einengen i. Vak. bei -20°C wird der Rückstand über eine kurze SiO_2 -Säule filtriert (Ether). Aus der bei 0°C eingeeengten Lösung kristallisieren 1.08 g (90%) farblose Kristalle, Schmp. 44°C . — IR (KBr): 3260, 3000, 2960, 2860, 2100, 1740, 1720, 1440, 1305, 1270, 1080, 940, 850, 745, 660 cm^{-1} . — UV (Acetonitril): $\epsilon_{250\text{ nm}}$ = 300. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): δ = 4.99 (m, 4-H), 4.25 (d, $1''\text{-H}$), 4.21 (d, $1'\text{-H}$), 4.06 (d, $1'\text{-H}$), 2.8–2.9 (m, 6-, 7-H), 2.47 (t, $\equiv\text{CH}$).

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_6$ (278.3) Ber. C 60.43 H 5.07 Gef. C 60.37 H 5.03

2-[2-(2-Propinyloxy)ethyl]-3-oxatetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-1,5-dicarbonsäure-dimethylester (**20b**): 1.00 g (3.4 mmol) **17b**, 300 ml Ether, 8 h Belichtung bei -40°C (TQ 150, Solidex-Filter). Nach Einengen bei 0°C i. Vak. wird der Rückstand durch PSC gereinigt (Chromatotron, 4 mm SiO_2 , Ethylacetat/Cyclohexan 4:1). 930 mg (93%) farblose Kristalle, Schmp. $36\text{--}37^\circ\text{C}$ (Ether). — IR (CCl_4): 3250, 2960, 2950, 1700, 1430, 1360, 1290, 1260, 1195, 1140, 1075, 815, 745 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): δ = 4.93 (d, 4-H), 4.12 (d, $1''\text{-H}$), 3.76 (s, OCH_3), 3.69 (s, OCH_3), 3.8–3.6 (m, $2'\text{-H}$), 2.82 (dd, 6-H), 2.70 (d, 7-H), 2.41 (t, $\equiv\text{CH}$); $J_{4,6}$ = 4.0, $J_{6,7}$ = 3.0 Hz.

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_6$ (292.3) Ber. C 61.64 H 5.52 Gef. C 61.43 H 5.48

2-[(2-Propinyloxy)methyl]-1,5-bis(trifluormethyl)-3-oxatetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan (**20c**): 500 mg (1.68 mmol) **17c**, 300 ml Ether, 8 h Belichtung bei -40°C (TQ 150, Vycor-Filter). Nach Einengen i. Vak. bei 0°C wird der Rückstand (**20c** und sehr wenig **17c**, DC) durch PSC gereinigt (Chromatotron, 4 mm SiO_2 , Hexan/Ether 1:1). 390 mg (78%) farbloses Öl. — IR (Film): 3200, 2860, 2100, 1720, 1410, 1350, 1230, 1280, 1150, 1050, 1030, 990, 890, 830 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): δ = 4.86 (d, 4-H), 4.29 (d, $1''\text{-H}$), 4.19 (d, $1'\text{-H}$), 4.07 (d, $1'\text{-H}$), 2.75–2.85 (m, 6-, 7-H), 2.47 (t, $\equiv\text{CH}$); $J_{4,6}$ = 4.0 Hz.

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{F}_6\text{O}_2$ (298.2) Ber. C 48.34 H 2.70 Gef. C 48.0 H 2.55

5,6-Dimethoxy-7-oxabicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2,3-dicarbonsäure-dimethylester (**21**)^{42,43}: Die Lösung von 11.0 g (77.4 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester (ADM) und 4.95 g (38.7 mmol) 3,4-Dimethoxyfuran³⁰ in 50 ml wasserfreiem Benzol wird 5 d bei 0°C gehalten. Nach Einengen i. Vak. wird der Rückstand an Aluminiumoxid (basisch, Aktivität III) mit Cyclohexan/Ethylacetat (5:1) chromatographiert. Nach restlichem ADM gewinnt man 3.7 g (35%) **21** als orangefarbenes Öl. — IR (Film): 2950, 2840, 1720 (br., C=O), 1635 (C=C), 1435, 850 cm^{-1} . — UV (Methanol/Wasser 1:1): unstrukturierte Absorptionskette bis ca. 290 nm. — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 3.73 (s, 2 OCH_3), 3.83 (s, 2 CH_3), 5.20 (s, 1-, 4-H).

$C_{12}H_{14}O_7$ (270.2): Wegen der hohen Zersetzlichkeit konnte keine befriedigende Elementaranalyse erhalten werden und wurde das UV-Spektrum nur qualitativ vermessen.

Belichtung von 21

a) *Direkt*: Die Lösung von 1.0 g (3.7 mmol) **21** in 150 ml Ether wird bei -70°C belichtet (Hg-Niederdruckbrenner Hanau TNN 15/32 (15 W), $\lambda = 253.7$ nm, Filter: Vycor). Bei $^1\text{H-NMR}$ - und DC-Kontrolle wird zu keinem Zeitpunkt ein monomeres Produkt nachgewiesen. Nach 2 h wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand besteht nur aus Polymeren.

b) *Aceton-sensibilisiert*: Die Lösung von 500 mg (1.85 mmol) **21** in 150 ml Aceton wird bei -70°C 4 h belichtet (Hg-Hochdruckbrenner Hanau TQ 150, Filter: Solidex $\lambda > 280$ nm). Bei laufender $^1\text{H-NMR}$ - und DC-Kontrolle wird neben Polymeren kein monomeres Produkt entdeckt.

c) *Im Glas bei 83 K*: Für die Tieftemperaturbelichtung wird eine umgebaute IR-Tieftemperatureinheit VLT 2 (R II c) mit beheizbaren Quarzfenstern benutzt, in der eine mit Silicondichtungsringen verschließbare 1-mm-Quarzküvette mit flüssiger Luft auf 83 K gekühlt werden kann. Die Belichtung (Hg-Niederdruckbrenner Hanau Typ TNK 6/20, $\lambda = 253.7$ nm, Filter: Quarz) wird UV-spektroskopisch verfolgt. Die ca. 10^{-3} M Lösung von **21** in Ethanol/Ether (2:1) wird in die 1-mm-Quarzküvette übergeführt. Nach Eintauchen in flüssige Luft erstarrt die Lösung zum Glas. Bei der Belichtung entsteht laut UV- und HPLC-Kontrolle ein farbiges, hochzersetztliches Produkt, bei dem es sich vermutlich um ein Fulven des Typs **24** (Retentionsvolumina, RP-C-18, Methanol/Wasser 1:1, **21**: 8.5 ml, **24**: 11.0 ml) handelt. λ_{max} (Methanol/Wasser 1:1) = 275, 335 nm.

d) *Direkt in hochverdünnter Lösung*: Die Lösung von 100 mg (0.37 mmol) **21** in 1.0 l wasserfreiem Ether ($3.7 \cdot 10^{-4}$ M) wird im Rayonet-Reaktor belichtet ($\lambda = 253.7$ nm, Quarzrohre). Nach 15 min war laut HPLC-Kontrolle **21** zu ca. 80% verbraucht; neben Polymeren ist ein Produkt, vermutlich **24** (Retentionsvol. = 11.5 ml), gebildet worden. Letzteres hat sich bei sämtlichen Trennversuchen (präp. HPLC) zersetzt.

Thermolyse von 18a: Die Lösung von 941 mg (10.0 mmol) **18a** in 10 ml mit bas. Al_2O_3 behandeltem wasserfreiem Benzol wird im Bombenrohr 4 h auf 100°C erhitzt. Danach gibt man 10 ml Ether hinzu und chromatographiert die Lösung an einer Kieselgelsäule (30×2 cm, 30 g, Ether/Pentan 7:3), wobei zuerst Benzol und anschließend 900 mg (95%) **30a/31a-Gemisch**⁴⁹⁾ eluiert werden; letzteres wird nach vorsichtigem Abdampfen des Ether/Pentan-Gemischs als blaßgelbes Öl destillativ gereinigt.

Thermolyse von 18a in Acetylendicarbonsäure-dimethylester (ADM): Die Lösung von 941 mg (10.0 mmol) **18a** in 14.2 g (100.0 mmol) ADM wird bis zum Totalumsatz (1 h) auf 100°C erhitzt. Nach Entfernen von überschüss. ADM i. Vak. eluiert man chromatographisch (Kieselgel, 60×3 cm, 150 g Benzol/Ethylacetat 9:1) zuerst restliches ADM, dann 1.1 g (47%) **26a** als farbloses Öl (aus wenig Ether bei -20°C 870 mg (37%) farblose Kristalle, Schmp. 101°C) und schließlich 1.06 g (45%) **32a**, farblose Kristalle, Schmp. 56°C (Ether)⁴⁹⁾.

(1 α ,2 α ,5 α ,6 α)-9-Oxatricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nona-3,7-dien-7,8-dicarbonsäure-dimethylester (**26a**): UV (Ethanol): λ_{max} (ϵ) = 242 nm (3280); $\epsilon_{266} = 2100$, $\epsilon_{210} = 5600$. — IR (KBr): 3010, 2950, 1715 (C=O), 1627 (C=C), 1429, 1325, 1266, 1243, 1205, 1120, 1094, 996, 926, 793, 751, 639 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 6.30$ (br. s, 3-, 4-H), 4.77 (s, 1-, 6-H), 3.83 (s, 2 OCH_3), 2.86 (br. s, 2-, 5-H).

$C_{12}H_{12}O_5$ (236.2) Ber. C 61.02 H 5.12 Gef. C 61.15 H 5.26

Thermolyse von 18b: 2.0 g (8.7 mmol) **18b** werden 24 h im Bombenrohr auf 120°C erhitzt. Das Rohprodukt besteht laut DC- und $^1\text{H-NMR}$ -Analyse nur aus **31b** und **34b** (1:10) und

wenig Polymeren; bei Thermolysen in ca. 10^{-2} M Brombenzol-Lösungen zwischen 120 und 140°C (60–90% Umsatz) betrug das Verhältnis ca. 1:5. Nach Destillation 1.6–1.8 g (80–90%) **31b/34b** (1:10) als gelbliche Flüssigkeit, Sdp. 160°C/180 bar. **34b** wird chromatographisch (0°C, SiO₂, *n*-Pentan) rein isoliert (farbloses Öl).

3,4- und 2,5-Bis(trifluormethyl)-7-oxabicyclo[4.1.0]hepta-2,4-dien (31b)/(34b):

31b: ¹H-NMR (CCl₄): δ = 7.22 (str. d, 2-, 5-H), 4.20 (str. d, 1-, 6-H); $J_{1,2} = J_{5,6} = 3$ Hz.

34b: IR (Film): 1660, 1640, 1600 (C=C), 1410, 1290, 1125 cm⁻¹. – UV (Ethanol): λ_{max} (ε) = 257 nm (ca. 4850). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 6.79 (br. s, 3-, 4-H), 4.63 (br. s, 1-, 6-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 131.5 (q, C-2, -5), 126.0 (q, C-3, -4), 122.7 (q, 2CF₃), 66.0 (s, C-1, -6).

C₈H₄F₆O (230.1) Ber. C 41.73 H 1.74 Gef. C 41.58 H 1.82

Nach der Thermolyse von 460 mg (2.0 mmol) **18b** in 2.84 g (10.0 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester (2 h, 120°C, Bombenrohr) isoliert man ca. 85% **34b** und 5–10% des durch die ¹H-NMR-Daten in Lösung charakterisierten Addukts **26b** [CDCl₃: δ = 4.68 (br. s, 1-, 6-H), 3.75 (2 OCH₃), 3.30 (br. s, 2-, 5-H)].

Thermolyse von 19a: Die entgaste Lösung von 352 mg (1.0 mmol) **19a** in 5 ml Benzol wird in einer abgeschmolzenen Glasampulle 1.5 h auf 100°C erhitzt. Nach Einengen i. Vak. wird der Rückstand (nach DC und ¹H-NMR Totalumsatz zu **30d** neben wenig polymerem Material) durch PSC getrennt (Kieselgel, Cyclohexan/Ethylacetat 1:1), wobei **30d** partiell polymerisiert. 240 mg (68%) farblose Kristalle, Schmp. 81°C (Ether).

2-{[(E)-3-(Methoxycarbonyl)propenyloxy]methyl}-4,5-oxepindicarbonsäure-dimethylester (30d): IR (KBr): 2950, 1720, 1680, 1435, 1305, 1280, 1220, 1160, 1050, 905, 800, 765 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 6.91 (s, 2"-, 3"-H), 6.46 (s, 3-H), 6.40 (d, 7-H), 5.25 (d, 6-H), 4.63 (s, 1'-H), 3.84 (s, OCH₃), 3.83 (s, OCH₃), 3.81 (s, OCH₃); $J_{6,7} = 4.5$ Hz.

C₁₆H₁₆O₉ (352.3) Ber. C 54.55 H 4.58 Gef. C 54.06 H 4.10

Thermolyse von 19b: Nach der wie bei **19a** durchgeführten Thermolyse (366 mg (1.0 mmol), 5 ml Benzol, 3 h, 100°C) enthält das Rohthermolysat laut DC und ¹H-NMR nur **30e** und wenig Polymere. Nach PSC (Kieselgel, Cyclohexan/Ethylacetat 1:1) 290 mg (80%) farbloses Öl.

2-{2-[(E)-3-(Methoxycarbonyl)propenyloxy]ethyl}-4,5-oxepindicarbonsäure-dimethylester (30e): IR (CCl₄): 2940, 2860, 1715, 1680, 1430, 1270, 1210, 1160, 1060, 910, 800 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 6.85 (s, 2"-, 3"-H), 6.06 (d, 7-H), 5.95 (s, 3-H), 5.65 (d, 6-H), 4.38 (t, 2'-H), 3.81 (s, OCH₃), 3.80 (s, OCH₃), 3.7 (s, OCH₃), 2.59 (t, 1'-H); $J_{6,7} = 4.5$ Hz.

C₁₇H₁₈O₉ (366.3) Ber. C 55.74 H 4.95 Gef. C 55.51 H 4.99

Thermolyse von 19c, d: Beim Erhitzen benzolischer Lösungen (vgl. **19a, b**) entsteht jeweils nur (DC, ¹H-NMR) **30f** bzw. **30g**.

2-[(Propenyloxy)methyl]-4,5-oxepindicarbonsäure-dimethylester (30f): ¹H-NMR (C₆D₆, 250 MHz): δ = 6.39 (s, 3-H), 6.24 (dd, 3"-H), 6.09 (d, 7-H), 5.84 (dd, 2"-H), 5.23 (dd, 3"-H), 4.49 (d, 6-H), 4.18 (s, 1'-H), 3.40 (s, OCH₃), 3.41 (s, OCH₃); $J_{6,7} = 4.5$; $J_{2,3'} = 12.0, 16.0$ Hz.

2-[2-(Propenyl)ethyl]-4,5-oxepindicarbonsäure-dimethylester (30g): ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 6.40 (dd, 3"-H), 6.10 (dd, 2"-H), 6.06 (d, 7-H), 5.95 (s, 3-H), 5.85 (dd, 3"-H), 5.63 (d, 6-H), 4.32 (t, 2'-H), 3.81 (s, OCH₃), 3.79 (s, OCH₃), 2.56 (t, 1'-H); $J_{6,7} = 6.0$; $J_{2,3'} = 10.5, 16.0$ Hz.

Thermolyse von 20a: Die entgaste Lösung von 280 mg (1.0 mmol) **20a** in 5 ml Benzol wird 2 h in einer Ampulle auf 85°C erhitzt. Nach Einengen i. Vak. wird der Rückstand über wenig Kieselgel filtriert (CH₂Cl₂) und aus Methanol kristallisiert: 260 mg (92%) **38a**. In der Mutterlauge werden spektroskopisch ca. 10 mg (3%) **39a** nachgewiesen.

(1 α ,7 α ,8 α ,11 α)-3,12-Dioxatetracyclo[5.4.1.0^{1,5}.0^{8,11}]dodeca-5,9-dien-9,10-dicarbon-säure-dimethylester (**38a**): Farblose Kristalle, Schmp. 122°C. — IR (KBr): 3000, 2940, 2860, 1720, 1635, 1430, 1420, 1250, 1180, 1105, 1030, 940, 865, 810, 780, 755 cm⁻¹. — UV (Acetonitril): λ_{max} (ϵ) = 250 nm (2800). — MS: u. a. m/z = 278 (M⁺, 12%), 218 (23), 188 (100), 173 (24), 161 (43), 131 (37), 103 (28), 91 (18), 81 (22), 77 (38), 63 (21), 59 (63), 51 (44). — ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 6.04 (m, 6-H), 4.99 (d, 7-H), 4.49 (dd, 4-H), 4.38 (dd, 4-H), 4.38 (d, 2-H), 3.93 (d, 2-H), 3.83 (s, OCH₃), 3.82 (s, OCH₃), 3.04 (d, 8-H)*, 3.00 (d, 11-H)*; $J_{2,2}$ = 10, $J_{4,4}$ = 15, $J_{4,6}$ = 2.5 (2.0), $J_{6,7}$ = 1.5, $J_{7,8}$ \approx 0, $J_{8,11}$ = 3.5 Hz. — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 161.1 (CO), 161.05 (CO), 155.6 (C-5), 143.0 (C-9, -10), 122.0 (C-6), 92.9 (C-1), 83.1 (C-7), 65.6 (C-2), 63.0 (C-4), 52.1 (2 CH₃), 46.2 (C-8), 42.9 (C-11).

C₁₄H₁₄O₆ (278.3) Ber. C 60.43 H 5.07 Gef. C 60.23 H 4.95

2-[2-Propinyloxy)methyl]-4,5-oxepindicarbon-säure-dimethylester (**39a**): ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 6.50 (s, 3-H), 6.42 (d, 7-H), 5.17 (d, 6-H), 4.24 (d, 1'-H), 3.78 (s, OCH₃), 3.81 (s, OCH₃), 2.48 (t, 3''-H); $J_{6,7}$ = 4.5, $J_{1',3'}$ = 2.5 Hz.

Thermolyse von 20b (vgl. **20a**): Die entgaste Lösung von 200 mg (0.68 mmol) **20b** in 5 ml Benzol wird 4 h in einer Ampulle auf 90°C erhitzt. Nach Einengen i. Vak. wird der Rückstand durch PSC (Benzol/Ethylacetat 1:1) aufgetrennt: 65 mg **20b**, 70 mg (52%, bez. auf Umsatz) **38b** und 47 mg (35%, bez. auf Umsatz) **39b**.

(1 α ,8 α ,9 α ,12 α)-4,13-Dioxatetracyclo[6.4.1.0^{1,6}.0^{9,12}]trideca-6,10-dien-10,11-dicarbon-säure-dimethylester (**38b**): Farbloses Öl. — IR (CCl₄): 2900, 2800, 1710, 1615, 1270, 1235, 1170, 1160, 1110, 1015, 950, 910, 805, 765 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 6.04 (m, 7-H), 4.80 (d, 8-H), 4.64 (dd, 5-H), 4.22 (dd, 5-H), 4.11 (m, 3-H), 3.81 (s, 2 OCH₃), 3.55 (m, 3-H), 2.90 (d, 9-H)*, 2.87 (m, 12-H)*, 2.40 (m, 2-H), 2.14 (m, 2-H); $J_{3,3}$ = 12, $J_{5,5}$ = 15, $J_{5,7}$ = 2.0, 2.8, $J_{7,8}$ = 1.5, $J_{8,9}$ \approx 0, $J_{9,12}$ = 3.5 Hz.

C₁₅H₁₆O₆ (292.3) Ber. C 61.64 H 5.52 **38b**: Gef. C 61.63 H 5.55

39b: Gef. C 61.54 H 5.55

2-[2-(2-Propinyloxy)ethyl]-4,5-oxepindicarbon-säure-dimethylester (**39b**): IR (Film): 3200, 2900, 2860, 2100, 1710, 1625, 1550, 1410, 1260, 1140, 1080, 990, 920, 805, 750 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 6.13 (d, 7-H), 6.02 (s, 3-H), 5.57 (d, 6-H), 4.16 (d, 1'-H), 3.81 (s, OCH₃), 3.78 (s, OCH₃), 3.7 (m, 2'-H), 2.5 (m, 1'-H), 2.47 (t, 3''-H); $J_{6,7}$ = 5.0, $J_{1',3'}$ = 2.5 Hz.

Thermolyse von 20c (vgl. **20a**): Die entgaste Lösung von 200 mg (0.67 mmol) **20c** in 10 ml Benzol wird 4 h in einer Ampulle auf 110°C erhitzt. Nach Einengen i. Vak. wird der Rückstand chromatographisch (Kieselgel, Cyclohexan/Ether 1:1) getrennt: 75 mg (38%) **38c**, 70 mg (35%) **40c**. Die Produkte werden durch Sublimation bei 10⁻² Torr gereinigt.

(1 α ,7 α ,8 α ,11 α)-9,10-Bis(trifluormethyl)-3,12-dioxatetracyclo[5.4.1.0^{1,5}.0^{8,11}]dodeca-5,9-dien (**38c**): Farblose Kristalle, Schmp. 51–52°C (Methanol). — IR (KBr): 3000, 2960, 1710, 1345, 1305, 1190, 1135, 980, 880, 755, 705 cm⁻¹. — UV (Acetonitril): $\epsilon_{240\text{ nm}}$ = 350. — MS: u. a. m/z = 298 (M⁺, 22%), 240 (65), 199 (100), 171 (66), 169 (18), 151 (78), 69 (82), 54 (31), 53 (42), 51 (68). — ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 6.05 (m, 6-H), 4.97 (d, 7-H), 4.52 (dd,

4-H), 4.39 (dd, 4-H), 4.15 (d, 2-H), 3.96 (d, 2-H), 3.1 (m, 8-, 11-H); $J_{2,2} = 10$, $J_{4,4} = 15$, $J_{4,6} = 2$, $J_{6,7} = 1.5$, $J_{7,8} \approx 0$ Hz.

$C_{12}H_8F_6O_2$ (298.2) Ber. C 48.34 H 2.70 38c: Gef. C 47.98 H 2.28
40c: Gef. C 48.91 H 2.25

1-[(2-Propinyloxy)methyl]-2,5-bis(trifluormethyl)-7-oxabicyclo[4.1.0]hepta-2,4-dien (40c): Farblose Kristalle, Schmp. ca. 26°C (Subl.). — IR (Film): 3250, 2900, 2100, 1640, 1600, 1350, 1300, 1250, 1150, 1100, 1050, 1020, 980, 950, 900, 860, 830, 820, 740 cm^{-1} . — UV (Acetonitril): Endabs. ab 290 nm; $\epsilon_{285\text{ nm}} = 950$. — 1H -NMR ($CDCl_3$, 250 MHz): $\delta = 6.95$ (m, 3-H), 6.87 (m, 4-H), 4.48 (m, 6-H), 4.22 (d, 1''-H), 4.08 (m, 1'-H), 2.48 (t, $\equiv CH$).

Kinetische Messungen

Die in Tab. 1 aufgelisteten Halbwertszeiten wurden 1H -NMR-spektrometrisch ermittelt. Dazu wurden die entgasten, abgeschmolzenen NMR-Proben in einem Lauda-NS 15/22-Thermostat ($\pm 0.1^\circ$) aufgeheizt, vor der Messung abgeschreckt, die Eduktabnahme (bzw. Produktzunahme) an Hand klar getrennter Signale maschinenintegriert und mittels eines internen Standards kontrolliert. Die Umwandlungen folgen generell bis mindestens 80% Umsatz dem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung. Die Auswertung erfolgte mit einem Ausreißertest nach Nalimov⁶⁴ und mit Transformation der statistischen Gewichte auf die logarithmische Form der Eyring-Beziehung⁶⁵. Die Aktivierungsdaten nach Arrhenius wurden aus den Eyring-Parametern mit den üblichen Umrechnungsformeln ermittelt.

- ¹⁾ 63. Mitteil.: G. Fischer, D. Hunkler, H. Prinzbach, G. Rihs und H. Fritz, *Tetrahedron Lett.* **25**, 2459 (1984); 62. Mitteil.: H. Prinzbach, H.-P. Schal und G. Fischer, ebenda **24**, 2147 (1983).
- ²⁾ E. Druckrey, M. Argüelles und H. Prinzbach, *Chimia* **20**, 432 (1966); H. Prinzbach, M. Argüelles und E. Druckrey, *Angew. Chem.* **78**, 1057 (1966); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **5**, 1039 (1966); H. Prinzbach, *Chimia* **21**, 194 (1967); H. Prinzbach, P. Vogel und W. Auge, ebenda **21**, 469 (1967); E. Payo, L. Cortés, J. Mantecón, C. Rivas und G. de Pinto, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 2415; P. Deslongchamps und J. Kallos, *Can. J. Chem.* **45**, 2235 (1967); H. Prinzbach, *Pure Appl. Chem.* **16**, 17 (1968); H. Prinzbach und P. Vogel, *Helv. Chim. Acta* **52**, 396 (1969); P. Vogel, B. Willhalm und H. Prinzbach, ebenda **52**, 584 (1969); W. Eberbach, M. Perroud-Argüelles, H. Achenbach, E. Druckrey und H. Prinzbach, ebenda **54**, 2579 (1971); R. K. Bansal, A. W. McCulloch, P. W. Rasmussen und A. G. McInnes, *Can. J. Chem.* **53**, 138 (1975); R. A. F. Matheson, A. W. McCulloch, A. G. McInnes und D. G. Smith, ebenda **55**, 1422 (1977).
- ³⁾ H. Prinzbach, R. Fuchs und R. Kitzing, *Angew. Chem.* **80**, 78 (1968); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **7**, 67 (1968); R. C. Bansal, A. W. McCulloch und A. S. McInnes, *Can. J. Chem.* **47**, 2391 (1969); H. Prinzbach, G. Kaupp, R. Fuchs, M. Joyeux, R. Kitzing und J. Markert, *Chem. Ber.* **106**, 3824 (1973).
- ⁴⁾ H. Prinzbach, P. Würsch, P. Vogel, W. Tochtermann und C. Franke, *Helv. Chim. Acta* **51**, 911 (1968); G. R. Ziegler und G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 513 (1968); G. R. Ziegler, ebenda **91**, 446 (1969); G. Kaupp, J. Perrenten, R. Leute und H. Prinzbach, *Chem. Ber.* **103**, 2288 (1970); J. S. Swenton, J. Oberdier und P. D. Russo, *J. Org. Chem.* **39**, 1038 (1974); S. Yamada, S. Sato und M. Ohashi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1643; *Heterocycles* **21**, 692 (1984); P. D. Bartlett und T. Ghosh, *Tetrahedron Lett.* **26**, 2613 (1985); L. A. Motyka, ebenda **26**, 2827 (1985).
- ⁵⁾ H. Meier in *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)*, 4. Aufl., Bd. IV/5a, S. 232, Thieme, Stuttgart 1975; T. Mukai, T. Kumagai und Y. Yamashita, *Heterocycles* **15**, 1569 (1981); *Seven-membered Heterocyclic Compounds Containing Oxygen and Sulfur in The Chemistry of Heterocyclic Compounds*, Vol. 26 (A. Rosowsky, Ed.), Wiley, New York 1972; D. R. Boyd in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Vol. 7, S. 587, Pergamon, Oxford 1984; R. K. Smalley, ebenda, S. 542.
- ⁶⁾ W. Tochtermann und H. Timm, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 2145; W. Tochtermann und H. Köhn, *Chem. Ber.* **113**, 3249 (1980); W. Tochtermann und P. Rösner, ebenda **113**, 1584

- (1980); B. Epe, P. Rösner und W. Tochtermann, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 1889; W. Tochtermann und P. Rösner, *Chem. Ber.* **114**, 3725 (1981); W. Tochtermann und M. Heuer, ebenda **115**, 2125 (1982); W. Tochtermann und M. Haase, ebenda **117**, 2293 (1984); H. Glombik und W. Tochtermann, ebenda **117**, 2422 (1984); W. Tochtermann, U. Vogt und G. Snatzke, ebenda **118**, 1996 (1985); J. L. Jessen, G. Schröder und W. Tochtermann, ebenda **118**, 3287 (1985); J. Liebe, C. Wolff, C. Krieger, J. Weiß und W. Tochtermann, ebenda **118**, 4144 (1985); A. Sczostak, F. Sönnichsen, W. Tochtermann, E.-M. Peters, K. Peters und H. G. v. Schnering, *Tetrahedron Lett.* **1985**, im Druck; vgl. auch L. W. Jenneskens, G. B. M. Kostermans, H. J. ten Brink, W. H. de Wolf und F. Bickelhaupt, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1985**, 2119.
- ⁷⁾ Z. B. E. Wenkert, A. A. Craveiro und E. L. Sanchez, *Synth. Commun.* **1977**, 85; H. Hogeveen und B. J. Nusse, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 3110 (1978); J. Laing, A. W. McCulloch, D. G. Smith und A. G. McInnes, *Can. J. Chem.* **49**, 574 (1971); W. Eberbach und M. Perroud-Argüelles, *Chem. Ber.* **105**, 3978 (1972); vgl. A. P. Krapcho und J. A. Vivalo, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 233.
- ⁸⁾ R. B. Woodward und R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **81**, 797 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 781 (1969); P. Wieland und H. Kaufmann, *Die Woodward-Hoffmann-Regeln. Einführung und Handhabung*, Birkhäuser Verlag, Basel 1972.
- ⁹⁾ G. McMullen, M. Lutterbeck, H. Fritz, H. Prinzbach und C. Krüger, *Isr. J. Chem.* **22**, 19 (1982), und dort zit. Lit.
- ¹⁰⁾ In den nachstehenden Übersichtsartikeln sind diese frühen Beispiele der Herstellung nicht-stabilisierter Carbonylylide/Azomethinylylide nicht aufgeführt: G. Bianchi, C. De Micheli und R. Gandolfi, *Angew. Chem.* **91**, 781 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 721 (1979); G. Bianchi und R. Gandolfi, 1,3-Dipolar Cycloreversions in 1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry (A. Padwa, Ed.), Vol. 2, S. 451, Wiley, New York 1984; J. W. Lown, *Azomethine Ylides*, ebenda, Vol. 1, S. 653.
- ¹¹⁾ R. Huisgen, *Angew. Chem.* **92**, 979 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 947 (1980); E. C. Taylor und I. J. Turchi, *Chem. Rev.* **79**, 181 (1979); vgl. die Herstellung von Dihydrooxepinen/Dihydroazepinen über Dihydroanaloge von D; H.-D. Martin, F.-J. Mais, B. Mayer, H.-J. Hecht, M. Hekman und A. Steigel, *Monatsh. Chem.* **114**, 1145 (1983); J. Kurita, K. Iwata, M. Hasebe und T. Tsuchiya, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 941.
- ¹²⁾ E. Haselbach und H.-D. Martin, *Helv. Chim. Acta* **57**, 472 (1974); vgl. S. R. Tanny und F. W. Fowler, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 7320 (1973).
- ¹³⁾ H. Prinzbach, H. Bingmann, H. Fritz, J. Markert, L. Knothe, W. Eberbach, J. Brokatzky-Geiger, J. C. Sekutowski und C. Krüger, *Chem. Ber.* **119**, 616 (1986), nachstehend.
- ¹⁴⁾ H. Prinzbach und H. Babsch, *Angew. Chem.* **87**, 772 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 753 (1978); H. Bingmann, Dissertation, Univ. Freiburg 1978; J. Markert, Dissertation, Univ. Freiburg 1974.
- ¹⁵⁾ P. Bosshard und C. H. Eugster, *Adv. Heterocycl. Chem.* **7**, 377 (1966); F. M. Dean und M. V. Sargent in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Vol. 4, S. 619, Pergamon, Oxford 1984; vgl. P. Vioget, M. Bonivento, R. Roulet und P. Vogel, *Helv. Chim. Acta* **67**, 1630 (1984); L. A. Paquette, K. E. Green, R. Gleiter, W. Schäfer und J. C. Gallucci, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 8232 (1984); W. K. Anderson und B. Mulumba, *J. Pharm. Sci.* **73**, 1182 (1984); T. Eicher, H. Pielartzik und P. Zacheus, *Tetrahedron Lett.* **25**, 4495 (1984); J.-L. Métral und P. Vogel, *Helv. Chim. Acta* **68**, 334 (1985); J.-M. Tornare und P. Vogel, ebenda **68**, 1069 (1985).
- ¹⁶⁾ W. G. Dauben und H. O. Krabbenhoft, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 1992 (1976), und dort zit. Lit.; F. Kienzle, *Helv. Chim. Acta* **58**, 1180 (1975); J. Jurczak, T. Kozluk, M. Tkacz und C. H. Eugster, ebenda **66**, 218 (1983); J. Jurczak, B. Belniak, T. Kozluk, S. Pikul und P. Salanski, *Bull. Pol. Acad. Sci. Chem.* **32**, 135 (1984).
- ¹⁷⁾ E. J. Corey, *Pure Appl. Chem.* **14**, 19 (1967).
- ¹⁸⁾ M. S. Newman und R. W. Addor, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 3789 (1955); C. R. Kowarski und S. Sarel, *J. Org. Chem.* **38**, 117 (1973); W. K. Anderson und R. H. Dewey, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 7161 (1973).
- ¹⁹⁾ E. Vogel und H. Günther, *Angew. Chem.* **79**, 429 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 385 (1967).
- ²⁰⁾ P. Vogel, B. Willhalm und H. Prinzbach, *Helv. Chim. Acta* **52**, 584 (1969); H. C. Volger, H. Hogeveen und C. F. Roobeek, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **92**, 1223 (1973); R. Roulet, J. Wenger, M. Hardy und P. Vogel, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 1479; A. Rieker, G. Henes und S. Berger, *Chem. Ber.* **108**, 3700 (1975); P. Rösner, C. Wolff und W. Tochtermann, ebenda **115**, 1162 (1982); S. M. Kelly und T. Huynh-Ba, *Helv. Chim. Acta* **66**, 1850 (1983).

- ²¹ L. Schmerling, J. P. Luvisi und R. W. Welch, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 2819 (1955).
- ²² E. Breitmaier und W. Voelter, ¹³C NMR Spectroscopy, Verlag Chemie, Weinheim 1978; Y. Senda, J. Ishiyama und S. Imaizumi, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 1805.
- ²³ A. C. Oehlschlager und L. H. Zalkow, *Can. J. Chem.* **47**, 461 (1969); H. Prinzbach und M. Klaus, *Angew. Chem.* **81**, 289 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 276 (1969).
- ²⁴ R. Schwesinger und H. Prinzbach, *Angew. Chem.* **84**, 990 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 942 (1972); E. Vogel, H.-J. Altenbach und C.-D. Sommerfeld, ebenda **84**, 986 (1972); **11**, 939 (1972); R. Schwesinger, H. Fritz und H. Prinzbach, *Chem. Ber.* **112**, 3317 (1979).
- ²⁵ E. Vogel, H.-J. Altenbach und C. D. Sommerfeld, *Angew. Chem.* **84**, 986 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 939 (1972); C. H. Foster und G. A. Berchthold, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 7939 (1972); *J. Org. Chem.* **40**, 3743 (1975); R. Keller, R. Schwesinger, W. Fritsche, H.-W. Schneider, D. Hunkler und H. Prinzbach, *Chem. Ber.* **112**, 3347 (1979).
- ²⁶ R. Schwesinger, W. Fritsche und H. Prinzbach, *Chem. Ber.* **115**, 946 (1982), und dort zit. Lit.
- ²⁷ R. Schwesinger, K. Piontek, W. Littke, O. Schweikert, H. Prinzbach, C. Krüger und Y.-H. Tsay, *Tetrahedron Lett.* **23**, 2427 (1982); R. Schwesinger, K. Piontek, W. Littke und H. Prinzbach, ebenda **26**, 1201 (1985).
- ²⁸ E. Wiskott und P. v. R. Schleyer, *Angew. Chem.* **79**, 680 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 694 (1967); H. Prinzbach und H.-D. Martin, *Helv. Chim. Acta* **51**, 438 (1968); S. C. Clarke und B. L. Johnson, *Tetrahedron* **24**, 5067 (1968).
- ²⁹ Für die Thermolyseexperimente danken wir Frau Dr. G. McMullen.
- ³⁰ P. X. Iten, A. A. Hofmann und C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **61**, 430 (1978); E. McDonald, A. Suksamrarn und R. D. Wylie, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1979**, 1893.
- ³¹ P. X. Iten, A. A. Hofmann und C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **62**, 2202 (1979).
- ³² B. M. Trost und F. Chen, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 2603.
- ³³ E. J. Corey und P. B. Hopkins, *Tetrahedron Lett.* **23**, 1979 (1982).
- ³⁴ L. A. Paquette, R. E. Moerck, B. Harirchian und P. D. Magnus, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 1597 (1978).
- ³⁵ A. P. Davis und G. H. Whitham, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 639.
- ³⁶ O. de Lucchi, V. Lucchini, L. Pasquato und G. Modena, *J. Org. Chem.* **49**, 596 (1984); O. de Lucchi und A. Modena, *Tetrahedron* **40**, 2585 (1984); R. U. C. Carr, R. V. Williams und L. A. Paquette, *J. Org. Chem.* **48**, 4976 (1983).
- ³⁷ H.-D. Martin, A. Oftring, R. Iden, E. Schwichtenberg und H.-J. Schiwiek, *Tetrahedron Lett.* **23**, 841 (1982); vgl. M. B. Rubin, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 7791 (1981); und dort zit. Lit.
- ³⁸ G. Kaupp, *Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 844; G. Kaupp und H. Prinzbach, ebenda **1969**, 52.
- ³⁹ D. Stusche und H. Prinzbach, *Chem. Ber.* **106**, 3817 (1973).
- ⁴⁰ K. Hafner, G. Schulz und K. Wagner, *Liebigs Ann. Chem.* **678**, 39 (1964); K. Hafner, H. E. A. Kramer, H. Musso, G. Ploss und H. Schulz, *Chem. Ber.* **97**, 2066 (1964).
- ⁴¹ H. Hogeveen und B. J. Nusse, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 3110 (1978); R. Roulet, J. Wenger, M. Hardy und P. Vogel, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 1479.
- ⁴² P. X. Iten und C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **61**, 1134 (1978).
- ⁴³ P. Vogel, Dissertation, Univ. Lausanne 1969.
- ⁴⁴ K. Hirao, A. Ando, T. Hamada und O. Yonemitsu, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 300; vgl. T. Toda, E. Hasegawa, T. Mukai, H. Tsuruta, T. Hagiwara und T. Yoshida, *Chem. Lett.* **1982**, 1551; K. Maruyama, K. Terada und Y. Yamamoto, ebenda **1981**, 839.
- ⁴⁵ B. A. R. C. Murty, C. V. Kumar, V. Dabral, P. K. Das und M. V. George, *J. Org. Chem.* **49**, 4165 (1984).
- ⁴⁶ W. Eberbach, M. Perroud-Argüelles, H. Achenbach, E. Druckrey und H. Prinzbach, *Helv. Chim. Acta* **54**, 2579 (1971).
- ⁴⁷ E. Vogel, R. Schubart und W. A. Böll, *Angew. Chem.* **76**, 535 (1964); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **3**, 510 (1964); E. Vogel, W. A. Böll und H. Günther, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 609.
- ⁴⁸ Vgl. E. Vogel und H. Günther, *Angew. Chem.* **79**, 429 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 385 (1967).
- ⁴⁹ A. Padwa, *Intramolecular 1,3-Dipolar Cycloaddition Reactions in 1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry* (A. Padwa, Ed.), Vol. 2, S. 341, Wiley, New York 1984; W. Eberbach, J. Brokatzky und H. Fritz, *Angew. Chem.* **92**, 48 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 47 (1980); J. Brokatzky und W. Eberbach, *Chem. Ber.* **114**, 384 (1981); J. Brokatzky-Geiger und W. Eberbach, ebenda **116**, 2383 (1983); *Heterocycles* **20**, 1519 (1983); *Tetrahedron Lett.* **25**, 1137 (1984); A. Gillon, D. Ovidia, M. Kapon und S. Bien, *Tetrahedron* **38**, 1477

- (1982); *K. S. Feldman*, *Tetrahedron Lett.* **24**, 5585 (1983); *J. Brokatzky-Geiger* und *W. Eberbach*, *Chem. Ber.* **117**, 2157 (1984).
- ⁵⁰⁾ *R. Grigg, M. Jordan* und *J. F. Malone*, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 3877; *O. Tsuge, K. Ueno* und *K. Oe*, *Chem. Lett.* **1979**, 1407; *R. Fusco, L. Garanti* und *G. Zecchi*, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 269; *L. Garanti, A. Sala* und *G. Zecchi*, *Synth. Commun.* **1976**, 269; *A. Padwa, S. Nahm* und *E. Sato*, *J. Org. Chem.* **43**, 1664 (1978); *D. Davies* und *M. J. Pearson*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1981**, 2539; *C. L. Branch* und *M. J. Pearson*, *Tetrahedron Lett.* **24**, 1649 (1983).
- ⁵¹⁾ *G. Kaupp* und *H. Prinzbach*, *Chem. Ber.* **104**, 182 (1971); *C. D. Smith*, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 4273 (1966).
- ⁵²⁾ *Z. B. H.-O. Kalinowski, S. Berger* und *S. Braun*, ¹³C-NMR-Spektroskopie, S. 122, Thieme, Stuttgart 1984.
- ⁵³⁾ *Z. B. K. Takeuchi, T. Kitagawa, Y. Senzaki, H. Fujimoto* und *K. Okamoto*, *Chem. Lett.* **1983**, 69, und dort zit. Lit.
- ⁵⁴⁾ *D. M. Lemal* und *L. H. Dunlap jr.*, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 6562 (1972).
- ⁵⁵⁾ *J. D. Dill, A. Greenberg* und *J. F. Liebman*, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 6814 (1979).
- ⁵⁶⁾ *S. Nishida, T. Imai, K. Hamatsu, T. Tsuji* und *M. Murakami*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 1191.
- ⁵⁷⁾ Für eine diesbezüglich aktuelle Zusammenstellung neuer Syntheseverfahren für substituierte Furane s. *H. Glombik* und *W. Tochtermann*, *Chem. Ber.* **116**, 3366 (1983).
- ⁵⁸⁾ *R. Schwesinger, W. Fritsche* und *H. Prinzbach*, *Chem. Ber.* **115**, 946 (1982).
- ⁵⁹⁾ *W. Fritsche-Lang, P. Wilharm, E. Hädicke, H. Fritz* und *H. Prinzbach*, *Chem. Ber.* **118**, 2044 (1985), und dort zit. Lit.
- ⁶⁰⁾ *Ch. Rücker* und *H. Prinzbach*, *Angew. Chem.* **97**, 426 (1985); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **24**, 411 (1985).
- ⁶¹⁾ *H. Prinzbach* und *P. Vogel*, *Helv. Chim. Acta* **52**, 396 (1969).
- ⁶²⁾ *H. A. Staab* und *G. Walther*, *Liebigs Ann. Chem.* **657**, 98 (1962).
- ⁶³⁾ Aus Furelessigsäure durch Reduktion mit LiAlH₄: *L. Breen, F. W. Eastwood, T. Ockman, I. D. Rae* und *A. M. Redwood*, *Austr. J. Chem.* **26**, 2221 (1973); *D. Satoh, T. Hasimoto* und *M. Shimada*, *Tokushima Bunri Daigaku Kenyu Kiyo* **13**, 41 (1975) [*Chem. Abstr.* **89**, 42947g (1978)].
- ⁶⁴⁾ *R. E. Kaiser* und *G. Gottschalk*, *Elementare Tests zur Beurteilung von Meßdaten*, S. 18, Bibliographisches Institut, Mannheim 1972.
- ⁶⁵⁾ *R. J. Cvetanovic* und *D. L. Singleton*, *Int. J. Chem. Kinetics* **9**, 481 (1977).

[131/85]