

Desaminierungsreaktionen, 49¹⁾

Zerfall von 2-Oxa-5- und -6-norbornandiazonium-Ionen

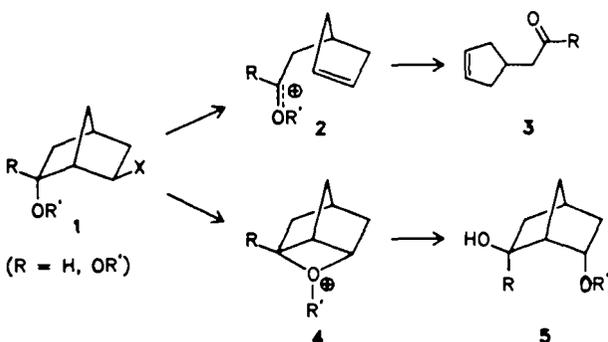
Wolfgang Kirmse* und Uwe Mrotzek

Fakultät für Chemie der Ruhr-Universität Bochum,
Postfach 102148, D-4630 Bochum 1

Eingegangen am 21. September 1987

Das Verhalten von 2-Oxa-6-norbornandiazonium-Ionen (19, 20) entspricht dem der analogen Brosylate (7, 11). Belichtung des Tosylhydrazons 17 in Natronlauge ergibt 2-Oxa-*exo*-6-norbornanol (15) ohne das *endo*-Isomere 22. Das in D₂O/DONa eingebaute Deuterium verteilt sich gleichmäßig auf die Positionen 1 und 6 – ein Hinweis auf das tricyclische Oxonium-Ion 8 als Zwischenstufe. – Nach vielen vergeblichen Versuchen erhielten wir 2-Oxa-*exo*-5-norbornanol (45a) aus *cis*-4-Hydroxy-2-cyclopenten-1-methanol (41a), einem Prins-Produkt des Cyclopentadiens, durch Addition von 2-Chlorethanol, Cyclisierung des primären Brosylats und Abspaltung der Schutzgruppe mit *n*-Butyllithium. Das Tosylhydrazon 47, dargestellt aus dem Keton 26, gab bei Belichtung 99% 45a. Die Abweichungen von der Gleichverteilung einer D-Markierung waren klein (5-D:4-D = 1.1 bis 1.2). Der geringe Einfluß des internen Sauerstoff-Substituenten im Kation 50 auf die Wanderungstendenz von C-3 steht im Gegensatz zum wesentlich stärkeren Effekt von 6-Alkoxygruppen in 2-Norbornyl-Kationen (52)¹⁾. Eine Erklärung bietet die konformationsabhängige Wechselwirkung von Alkoxygruppen mit protonierten Cyclopropanen (wie von Schleyer et al. berechnet).

In der Chemie der Carbokationen spielen alkylverbrückte Strukturen (eckenprotonierte Cyclopropane) eine wichtige Rolle²⁾. Zusammenhänge zwischen Konstitution und Verbrückung bicyclischer Carbokationen sind jedoch noch wenig untersucht. Neben Ringspannung³⁾ und sterischen Effekten⁴⁾ interessiert uns der Einfluß von Substituenten am potentiell pentakoordinierten Kohlenstoff⁵⁾. Alkoxygruppen an C-6 des 2-Norbornyl-Kations trugen zu dieser Problematik wenig bei, da die Wagner-Meerwein-Umlagerung von 1 durch Fragmentierung (1 → 2 → 3) und Nachbargruppenbeteiligung des Sauerstoffs (1 → 4 → 5) überlagert ist¹⁾.

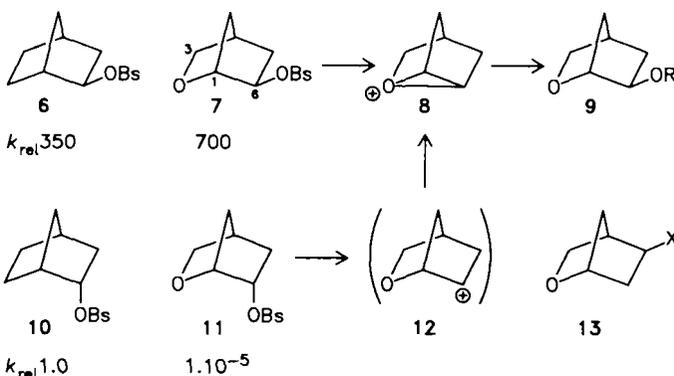


Als Alternative bot sich die Einführung des Sauerstoffs in den Sechsring an. 2-Oxa-6-norbornyl-Derivate (7, 11) und

Desamination Reactions, 49¹⁾. – Decomposition of 2-Oxa-5- and -6-norbornanediazonium Ions

The reactivity of 2-oxa-6-norbornanediazonium ions (19, 20) conforms to that of the analogous brosylates (7, 11). Photolysis of the tosylhydrazone 17 in aqueous sodium hydroxide yields 2-oxa-*exo*-6-norbornanol (15) with no *endo* isomer 22. The deuterium incorporated from D₂O/DONa is distributed equally between positions 1 and 6 of 15, suggesting the tricyclische oxonium ion 8 as an intermediate. – After many fortuitous attempts, 2-oxa-*exo*-5-norbornanol (45a) was prepared from *cis*-4-hydroxy-2-cyclopentene-1-methanol (41a), a Prins product of cyclopentadiene, by addition of 2-chloroethanol, cyclization of the primary brosylate, and removal of the protecting group with *n*-butyllithium. The tosylhydrazone 47, obtained via ketone 26, gave 99% of 45a on irradiation. Deviations from equidistribution of a deuterium label were slight (5-D:4-D = 1.1–1.2). The small effect of the internal oxygen substituent in cation 50 stands in contrast to the much stronger effect of 6-alkoxy groups on 2-norbornyl cations (52)¹⁾. A rationale is provided by the conformation-dependent interaction of alkoxy groups with protonated cyclopropanes, as calculated by Schleyer et al.

ihre Solvolysen sind bereits bekannt^{6,7)}. Die Acetolysegeschwindigkeiten der *endo*-Brosylate 10 und 11 machen den induktiven Effekt des Sauerstoffs deutlich. Er wird in der *exo*-Reihe (6, 7) durch Nachbargruppenbeteiligung überkompensiert, so daß für 7, 11 ein sehr hohes *exo*:*endo*-Geschwindigkeitsverhältnis (7 · 10⁷) resultiert⁶⁾. Die kinetischen



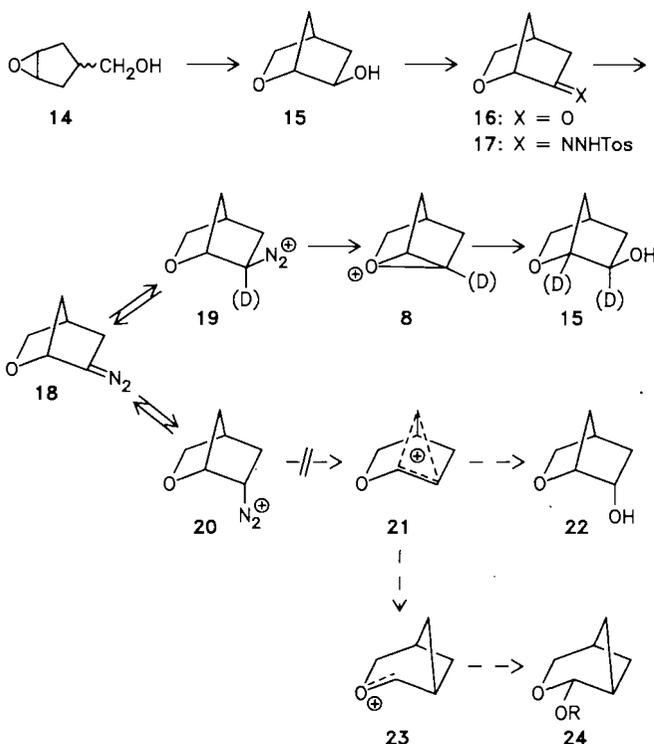
Daten, die ausschließliche Bildung von 2-Oxa-*exo*-6-norbornyl-Produkten (9) und die gleichmäßige Verteilung einer 6-D-Markierung in 7⁷⁾ und 11⁶⁾ auf C-1 und C-6 von 9 sprechen für ein symmetrisches Oxonium-Ion 8 als Zwischenstufe. Hier war lediglich zu prüfen, ob 2-Oxa-6-nor-

bornandiazonium-Ionen entsprechend reagieren – die hohe Austrittstendenz des Stickstoffs könnte eine geringere Nachbargruppenbeteiligung zur Folge haben^{8,9}.

Interessanter im Rahmen der oben erwähnten Fragestellung waren 2-Oxa-5-norbornyl-Derivate (**13**). Bei ihnen wirkt der Sauerstoff als Substituent des (potentiell verbrückenden) C-3, ohne die Möglichkeit einer direkten Beteiligung. Nach unserer Kenntnis wurden Verbindungen des Typs **13** noch nicht hergestellt und umgesetzt.

2-Oxa-6-norbornandiazonium-Ionen (**19**, **20**)

2-Oxa-*exo*-6-norbornanol (**15**) erhält man aus 3-Cyclopenten-1-carbonsäure durch Reduktion, Epoxidierung zu **14** und baseninduzierten Ringschluß zu **15**^{6,7}. Chromsäureoxidation führte zum Keton **16**⁶, aus dem wir das Tosylhydrazon **17** darstellten. Belichtung von **17** in 0.5 N NaOH ergab neben 1% Keton **16** ausschließlich den *exo*-Alkohol **15**. Wurde die Belichtung in D₂O/DONa ausgeführt, so fanden wir in **15** eine Verteilung des eingebauten Deuteriums im Verhältnis 49:51 auf C-1 und C-6 (²H-NMR). Auch durch Diazonium-Zerfall entsteht demnach eine symmetrische Zwischenstufe von der Art des Oxonium-Ions **8**.

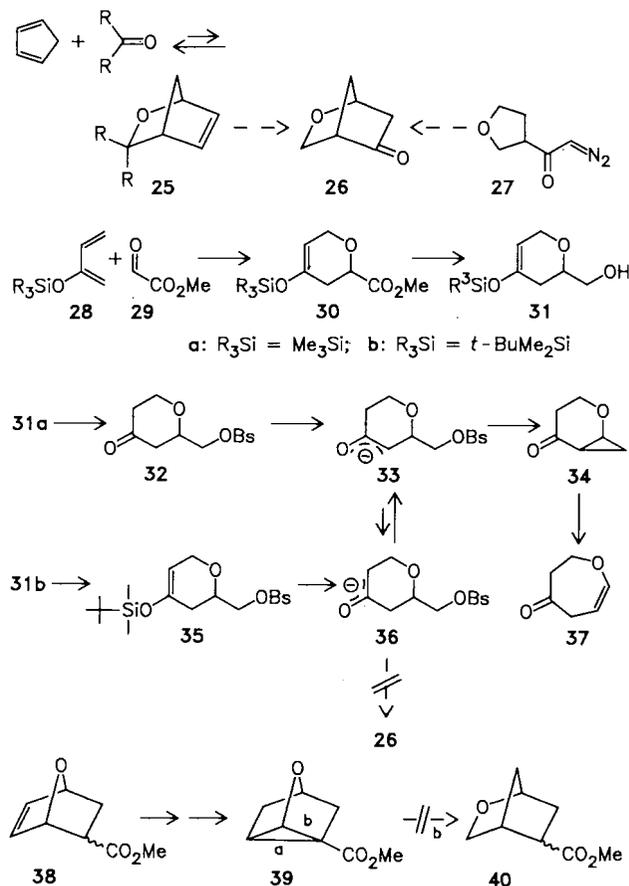


Unter gleichen Bedingungen liefert 2-Norbornanon-tosylhydrazon 94% *exo*- und 6% *endo*-2-Norbornanol. Der *endo*-Alkohol entstammt dem *endo*-Diazonium-Ion, das zum Teil unter Nachbargruppenbeteiligung ein 7-verbrücktes Norbornyl-Kation bildet¹⁰. Aus dem Oxa-Analogen **17** entstand kein *endo*-Alkohol **22** (der zum Vergleich durch Reduktion von **16** dargestellt wurde). Wir erhielten auch keinen Hinweis auf eine Umlagerung zum Carboxonium-Ion **23** in Form der (Halb)Acetale **24**. Die fehlende Beteiligung des *endo*-Diazonium-Ions **20** am Reaktionsgeschehen kann auf die geringe Austrittstendenz einer *endo*-6-Abgangsgruppe im 2-Oxanorbornan-System zurückgeführt werden (vgl. 11). Wegen des hohen *exo*:*endo*-

Geschwindigkeitsverhältnisses ($7:11 = 7 \cdot 10^7$) verläuft hier der Zerfall der Gleichgewichtsmischung **19**, **20** praktisch nur über **19**.

2-Oxa-5-norbornandiazonium-Ionen

Warum 2-Oxa-5-norbornyl-Derivate (**13**) noch unbekannt waren, wurde uns bei eigenen Darstellungsversuchen rasch klar. Die Diels-Alder-Reaktion von Cyclopentadien mit Carbonylverbindungen ist bisher nur mit Hexafluoraceton und Perfluorcyclobutanon gelungen^{11,12}. Diese Addukte **25** an stark polare C=O-Bindungen zerfallen bereits bei Raumtemperatur; in anderen Fällen liegt das Gleichgewicht offenbar noch weiter auf der Seite der Edukte. Unsere Versuche, **25** ($R = H$) aus **17** durch Shapiro-Reaktion¹³ bei tiefer Temperatur zu erzeugen und unmittelbar weiter umzusetzen, blieben erfolglos. Ebenso wenig ließ sich ein bewährtes Verfahren zur Carbonyltransposition unter milden Bedingungen¹³⁻¹⁵ auf **16** anwenden (als Zwischenstufen treten Vinylsulfide auf). Die früher bereits erfolgreiche¹⁶ Addition von Cyclopentadien an Mesoxalsäureester konnten wir auch mit Lewis-Säure-Katalyse¹⁷ nicht erreichen. Wir befaßten uns daher mit Ringschlußreaktionen, die 2-Oxa-5-norbornen-Derivate (**25**) als Zwischenprodukte vermeiden und direkt zu **26** oder geeigneten Vorstufen führen sollten. Die Rhodium(II)-induzierte intramolekulare C-H-Einschiebung von Ketocarbenen(carbenoiden) wird häufig zum Aufbau von Cyclopentanonen genutzt¹⁸. Die Zersetzung von 2-Diazo-1-(tetrahydro-3-furyl-1-ethanon (**27**) mit Rhodium(II)-acetat in Freon 112 ergab ein Gemisch von mindestens 12 Produkten, das ca. 10% **26** enthielt. Präparativ brauchbar war diese Reaktion nicht.



Mit dem Ziel einer intramolekularen Enolat-Alkylierung addierten wir nach Danishefsky¹⁹ unter $\text{Eu}(\text{fod})_3$ -Katalyse 2-(Trialkylsilyloxy)butadien (**28**) an Glyoxylsäure-methylester (**29**) und redu-

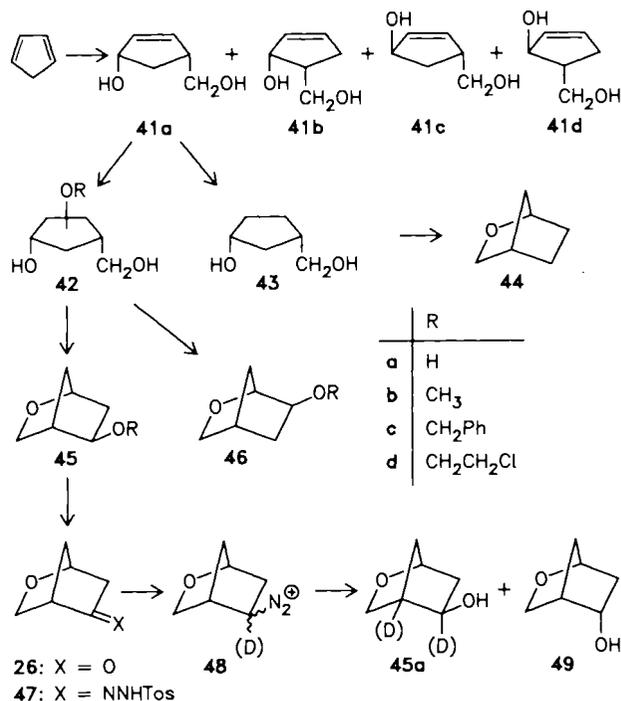
zierten die Estergruppe des Addukts **30** mit LiAlH_4 . Bei der Umsetzung von **31a** mit 4-Brombenzolsulfonylchlorid wurde die Trimethylsilylgruppe abgespalten und das Ketobrosylat **32** erhalten. Die Behandlung von **32** mit Basen führte zu 2-Oxabicyclo-[4.1.0]heptan-5-on (**34**), das als „push-pull“-Cyclopropan leicht zu 2,3-Dihydro-4(5H)-oxepinon (**37**) isomerisiert. Offensichtlich wird bei der Deprotonierung von **32** das Enolat **33** bevorzugt gebildet und/oder umgesetzt. Zur gezielten Erzeugung des isomeren Enolats **36** gingen wir von **31b** aus, dessen *tert*-Butyldimethylsilyloxy-Gruppe die Brosylierung zu **35** überstand. Obwohl aus **35** und Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF) unter aprotischen Bedingungen zunächst **36** entstehen muß, wurde wieder **34** gebildet. Protonenübertragung (**36** → **33**) erfolgt anscheinend rascher als der Ringschluß **36** → **26**.

Einen einfachen Zugang zum 2-Oxa-5-norbornancarbonsäureester **40** versprach die Öffnung der Bindung b im Tricyclus **39**. Wir erhielten **39** in drei Schritten (Hydroborierung, Brosylierung, Eliminierung) aus dem Furan-Addukt **38** des Acrylsäure-methylesters. Gegen katalytische Hydrierung (bis 100 °C, 6 bar) war **39** inert. Birch-Reduktion führte unter Spaltung der Bindung a ausschließlich zum 7-Oxa-2-norbornancarbonsäureester.

Erfolgreich verlief die Synthese von 2-Oxanorbornan-derivaten), wenn die Bindung zwischen C-3 und O durch Ringschluß hergestellt wurde. Prins-Reaktion von Cyclopentadien mit Formaldehyd²⁰ ergab die isomeren Diole **41a–d** im Verhältnis 2:1:2:1. *cis*- und *trans*-Isomere ließen sich chromatographisch leicht trennen, die Paare **41a, b** und **41c, d** jedoch nur durch analytische HPLC. Das zur weiteren Verarbeitung benötigte **41a** konnte im präparativen Maßstab auf 85% angereichert werden. Für den Ringschluß wurden zwei Methoden geprüft: A) Selektive Brosylierung der primären OH-Gruppe, gefolgt von baseninduzierter intramolekularer Substitution (so hat *Trost*²¹ den Oxanorbornan-Teil von Prostanoiden aufgebaut); B) Umsetzung des Diols mit Azodicarbonsäure-diethylester und Triphenylphosphan^{22,23}. Erwartungsgemäß (s.o.) ließen sich weder **41a** noch sein Epoxid cyclisieren. Dagegen reagierte *cis*-3-Hydroxy-1-cyclopentanmethanol (**43**), erhalten durch katalytische Hydrierung von **41a**, nach beiden Methoden glatt zu 2-Oxanorbornan (**44**).

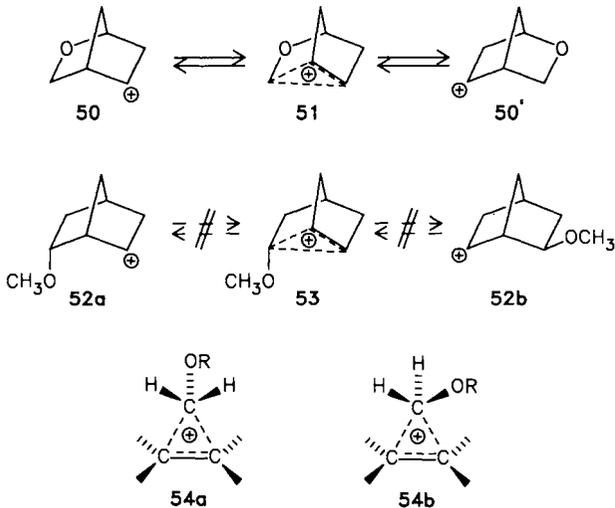
Wir bemühten uns nun, vor dem Ringschluß eine Sauerstoff-Funktion einzuführen. Die freie OH-Gruppe erwies sich als ungeeignet: die durch Oxymyrcurierung^{24,25} von **41a** gewonnenen (aber nicht getrennten) Triole **42a** lieferten ein komplexes Produktgemisch. Daraufhin wurden die Alkoxydiole **42b–d** durch Alkoxymercurierung^{25,26} von **41a** dargestellt. Cyclisierung der Methoxydiole **42b** nach Methode B ergab **45b** und **46b** im Verhältnis 91:9 mit 81% Ausbeute (Methode A: 2% Ausb.). Die Tatsache, daß keine *endo*-Ether gefunden wurden, ist nur durch eine hohe Stereoselektivität im Alkoxymercurierungsschritt zu erklären. Es ist bekannt, daß Hydroxygruppen in cyclischen Systemen die Quecksilberverbindung koordinieren, bevor es zur Addition an benachbarten Doppelbindungen kommt, so daß *trans*-Diole resultieren^{27,28}. Auch die Regioselektivität der Alkoxymercurierung ist für unser Vorhaben günstig. Die Ether **45b** und **46b** konnten mittels HPLC getrennt werden, doch mißlangen alle Versuche, durch selektive Spaltung der O–CH₃-Bindung zum Alkohol **45a** zu gelangen ($\text{BBR}_3/\text{NaI}/$

15-Krone-5²⁹); $\text{PhSSiMe}_3/\text{ZnI}_2/\text{Bu}_4\text{NI}$ ³⁰), $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2/\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ ³¹), $\text{HBr}/\text{Tributylhexadecylphosphoniumbromid}$ ³²).



Weniger glatt als die Addition von Methanol verlief die Addition von Benzylalkohol oder 2-Chlorethanol an **41a**. Sie gelang nur mit Quecksilber(II)-trifluoacetat; die Demercurierung mußte im Zweiphasensystem (Dichlormethan/NaOH) erfolgen (in homogener Lösung wurde **41a** zurückgebildet)³³. Die Cyclisierung von **42c** lieferte ausschließlich **45c**, jedoch mit geringer Ausbeute (Methode A: 14%, Methode B: 5%). Durch katalytische Hydrierung von **45c** entstand quantitativ **45a**. Aus **42d** erhielten wir **45d** und **46d** im Verhältnis 76:24 und mit akzeptabler Ausbeute (Methode A: 41%, Methode B: 16%). Die Isomeren wurden durch LPLC getrennt; Abspaltung der Schutzgruppe mit *n*-Butyllithium in Ether³⁴ führte zu **45a** (Ausb. 49%). Oxidation von **45a** mit Pyridinium-chlorochromat ergab das Keton **26** (61%), aus dem wir das Tosylhydrazon **47** (65%) erhielten.

Die Belichtung von **47** in verdünnter Natronlauge ergab 99% *exo*-Alkohol **45a** und 1% *endo*-Alkohol **49**, der zum Vergleich durch LiAlH_4 -Reduktion des Ketons **26** dargestellt wurde. Die Tendenz zur *endo*-Substitution ist demnach auch bei 2-Oxa-5-norbornandiazonium-Ionen (**48**) gering. Wurde die Belichtung in $\text{D}_2\text{O}/\text{NaOD}$ ausgeführt, so verteilte sich das eingeführte Deuterium auf die Positionen 4 und 5 von **45a** im Verhältnis 47:53 (0.1 N NaOD) bzw. 45:55 (0.5 N NaOD). Dieses Ergebnis weicht nur wenig von einer Gleichverteilung ab; es zeigt, daß die Wagner-Meerwein-Umlagerung des 2-Oxa-5-norbornyl-Kations (**50** ⇌ **50'**) rasch gegenüber der nucleophilen Substitution verläuft. Zwischen einem verbrückten (**51**) und einem rasch äquilibrierenden Kation unterscheiden unsere Daten nicht, doch kann **51** höchstens 2–3 kcal/mol energiereicher sein als **50**. Dies



ist ein deutlicher Unterschied zu den 6-Methoxy-2-norbornyl-Kationen **52a, b**, die keine gegenseitige Wagner-Meerwein-Umlagerung zeigten¹⁾. Damit verstärkt sich der Verdacht, daß die fehlende Umlagerungstendenz von **52a** auf eine direkte Beteiligung des Sauerstoffs zurückgeht, auch wenn ein symmetrisches Oxonium-Ion nicht nachweisbar ist¹⁾. Alternativ kann man diskutieren, daß der Einfluß von Sauerstoff-Substituenten auf ein alkylverbrücktes Kation konformationsabhängig ist. Übertragen auf protoniertes Cyclopropan entspricht **51** der Konformation **54a**; **53** entspricht der Konformation **54b**. Berechnungen (STO-3G) dieser Modelle ($R = H$) ergeben für **54b** eine um 9 kcal/mol höhere Energie im Vergleich zu **54a**³⁵⁾. Bereits ein Teil dieser Energiedifferenz reicht aus, um unsere Beobachtungen zu erklären.

Experimenteller Teil

2-Oxabicyclo[2.2.1]heptan-6-on-*p*-tolylsulfonylhydrazon (17): 6.58 g (35.3 mmol) *p*-Toluolsulfonylhydrazid löste man in möglichst wenig heißem Methanol, gab 6 Tropfen gesätt. methanol. Salzsäure und 3.60 g (32.1 mmol) 2-Oxabicyclo[2.2.1]heptan-6-on (**16**)⁶⁾ hinzu, ließ unter Rühren abkühlen und saugte das auskristallisierte Hydrazon **17** ab; Ausb. 6.16 g (69%), Schmp. 170–171°C (aus Ethanol/Wasser). — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.45\text{--}2.25$ m (5H), 2.45 s (3H), 2.80 m (1H), 3.45 d ($J = 7$ Hz, 1H), 3.78 dt ($J = 7$ und 2.4 Hz, 1H), 4.53 s, br. (1H), 7.32 und 7.85 AA'BB'-Signal (4H).

C₁₃H₁₆N₂O₃S (280.3) Ber. C 55.71 H 5.75 N 9.99
Gef. C 55.59 H 5.69 N 10.06

40 mg (0.14 mmol) **17** wurden in 10 ml 0.5 N NaOH 1 h bei 20°C belichtet (Pyrex-Ringgefäß, Hg-Hochdruckbrenner 150 W). Die Lösung wurde mit Natriumchlorid gesättigt und mehrmals mit Ether ausgeschüttelt. Die vereinigten Etherszüge wusch man mit gesätt. Kochsalz-Lösung, trocknete über Magnesiumsulfat und engte über eine 10-cm-Vigreux-Kolonne ein. GC (Kapillarsäulen, belegt mit Marlophen + KOH oder Carbowax) zeigte 99% 2-Oxabicyclo[2.2.1]heptan-*exo*-6-ol (**15**)⁶⁾ und 1% **16**. 2-Oxabicyclo[2.2.1]heptan-*endo*-6-ol (**22**), dargestellt durch Reduktion von **16**⁶⁾, war nicht nachweisbar.

0.50 g (1.78 mmol) **17** wurden in 20 ml 0.5 N NaOD/D₂O 1.5 h belichtet. Nach Aufarbeitung wie oben wurde **15** durch PGC (1 m Carbowax, 150°C) abgetrennt. — ²H-NMR (CCl₄, 61.42 MHz): $\delta = 3.95$ (6-D, 51%), 4.10 (1-D, 49%).

2-Diazo-1-(tetrahydro-3-furyl)-1-ethanon (27): Zu 1.0 g (8.61 mmol) Tetrahydro-3-furancarbonsäure³⁶⁾ in 30 ml trockenem Benzol tropfte man bei 5°C unter Stickstoff 1.88 ml (21.6 mmol) Oxalsäuredichlorid in 10 ml Benzol und rührte 1 h bei Raumtemp. Man entfernte Benzol und überschüssiges Oxalsäuredichlorid im Rotationsverdampfer und unterwarf den Rückstand bei 40°C/0.1 Torr einer Kurzwegdestillation; Ausb. 0.67 g (58%). Man nahm das Säurechlorid in 10 ml trockenem Ether auf und tropfte es bei 0°C zu einer Diazomethan-Lösung, die aus 1.3 g (12.9 mmol) *N*-Methyl-*N*-nitrosoharnstoff, 4.5 ml 40proz. Kalilauge und 15 ml Ether bereitet war. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wurde 3 h gerührt, im Rotationsverdampfer eingengt und **27** aus dem Rückstand durch HPLC (25 cm Kieselgel Si-60, Ether) isoliert. — IR (CDCl₃): 2120 cm⁻¹ (N₂), 1635 (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 2.05$ dt ($J = 7$ und 2 Hz, 1H), 2.14 d ($J = 7$ Hz, 1H), 3.04 quint ($J = 7$ Hz, 1H), 3.6–4.1 m (4H), 5.27 s (1H).

Zu 0.1 mmol Katalysator (Dirhodiumtetraacetat, Kupferacetylacetonacetat, Palladium(II)-chlorid) in 10 ml Lösungsmittel (Pentan, Benzol, Dichlormethan, 1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluorethan) tropfte man langsam 1.0 mmol **27** in 30 ml Lösungsmittel. Man rührte bis zum Ende der Stickstoffentwicklung, filtrierte und engte ein. In allen Versuchen entstanden komplexe Produktgemische (GC). Lediglich mit Rh₂(OAc)₄ in Freon 112 war 2-Oxabicyclo[2.2.1]heptan-5-on (**26**) (s.u.) mit einem Anteil von 10.3% nachweisbar, konnte aber von mindestens 12 weiteren Produkten nicht getrennt werden.

2-Oxabicyclo[4.1.0]heptan-5-on (34) und 2,3-Dihydro-4(5H)-oxepinon (37): Zu 8.4 g (83 mmol) Diisopropylamin (über Calciumhydrid getrocknet), 14.8 g (83 mmol) Hexamethylphosphortriamid (HMPA, über Calciumhydrid getrocknet) und 40 ml trockenem Tetrahydrofuran tropfte man unter Stickstoff bei 0°C 49.2 ml 1.6 m *n*-Butyllithium in *n*-Hexan (79 mmol). Nach 30 min Rühren kühlte man auf –78°C ab, tropfte 5.25 g (75 mmol) 3-Buten-2-on in 6 ml trockenem THF zu, rührte 15 min bei –78°C und versetzte dann mit 12.5 g (83 mmol) *tert*-Butyldimethylsilylchlorid in 30 ml Pentan. Man ließ langsam auf Raumtemp. erwärmen, wusch die organische Phase mit Wasser, trocknete über Magnesiumsulfat, engte im Rotationsverdampfer ein (25°C/600 Torr) und fraktionierte i. Vak. Ausb. 7.2 g (52%) 2-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)-1,3-butadien (**28b**), Sdp. 41–43°C/10 Torr. — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 0.17$ s (6H), 0.97 s (9H), 4.31 s, br. (2H), 5.05 d, br. ($J = 10.3$ Hz, 1H), 5.48 dd ($J = 17.0$ und 2.2 Hz, 1H), 6.20 dd ($J = 17.0$ und 10.3 Hz, 1H).

2.0 g (10.8 mmol) **28b** und 1.1 g (12.5 mmol) Glyoxylsäure-methylester (**29**)³⁷⁾ wurden in möglichst wenig trockenem Chloroform gelöst und mit 30 mg Eu(fod)₃ über Nacht in einem geschlossenen Kolben gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wurde das Hauptprodukt **30b** (93%) durch PGC (0.5 m Siliconöl SE 30, 160°C) gereinigt. — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 0.15$ s (6H), 0.94 s (9H), 2.37 m (2H), 3.81 s (3H), 4.25–4.4 m (3H), 4.86 m (1H).

Analog erhielten wir aus 10.0 g (70 mmol) 2-(Trimethylsilyloxy)-1,3-butadien (**28a**)³⁸⁾, 6.8 g (77 mmol) Glyoxylsäure-methylester und 0.20 g Eu(fod)₃ nach Destillation 7.5 g (47%) **30a**, Sdp. 81–82°C/0.05 Torr. — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 0.22$ s (9H), 2.35 m (2H), 3.78 s (3H), 4.2–4.35 m (3H), 4.85 m (1H).

Reduktion von 2.0 g (7.3 mmol) **30b** mit 277 mg (7.3 mmol) LiAlH₄ in 30 ml Ether ergab nach üblicher Aufarbeitung und HPLC (30 cm Kieselgel Si-60, Ether/Hexan = 1:1) 1.2 g (67%) **31b**. — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 0.17$ s (6H), 0.90 s (9H), 1.8–2.1 m (2H), 3.5–4.1 m (3H), 4.23 dd ($J = 5.6$ und 2.4 Hz, 2H), 4.85 m (1H).

Entsprechend lieferte **30a** mit 58% Ausb. ca. 90proz. **31a**, das bei versuchter Reinigung durch PGC oder HPLC zum Keton ge-

spalten wurde. Im Kühlschrank konnte das Rohprodukt ohne Zersetzung aufbewahrt werden.

Zu 0.10 g (0.41 mmol) **31b** in 1 ml trockenem Pyridin gab man bei 0°C 115 mg (0.45 mmol) 4-Brombenzolsulfonylchlorid. Man hielt über Nacht bei 0°C, goß in Eis/Wasser, schüttelte mit Ether aus, wusch die Etherauszüge mit Wasser, trocknete über Magnesiumsulfat, engte im Rotationsverdampfer ein und entfernte Pyridin-Reste im Ölpumpenvakuum. Der Rückstand, 175 mg (93%) **35**, zersetzte sich bei längerem Stehenlassen. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.14 s (6H), 0.94 s (9H), 1.95 m (2H), 3.8 m (2H), 4.1 m (3H), 4.8 m (1H), 7.8 m (4H).

Zu 50 mg (0.11 mmol) **35** in 0.5 ml trockenem THF gab man unter Stickstoff 0.10 ml Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF). Nach 1 h wurde mit Ether verdünnt, mit gesätt. Kochsalz-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und im Rotationsverdampfer eingengt. Als Hauptprodukt (ca. 76%) wurde 2-Oxabicyclo[4.1.0]heptan-5-on (**34**) durch PGC (1.5 m Carbowax + KOH, 140°C) mit einer Reinheit von 98% abgetrennt. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.26 dt (11.2 und 6 Hz, *exo*-7-H), 1.37 dt (6 und 3.3 Hz, *endo*-7-H), 1.73 dt (11.2 und 6 Hz, 6-H), 2.24 dm (*J* = 16.6 Hz, *endo*-4-H), 2.44 ddd (*J* = 16.6, 11.2 und 5.8 Hz, *exo*-4-H), 3.88 td (11.2 und 2.6 Hz, *endo*-3-H), 3.94 ddd (11.2, 5.8 und 3.2 Hz, *exo*-3-H), 4.11 td (5.8 und 3.3 Hz, 1-H). — Die NMR-Daten stehen im Einklang mit einer Halbsessel-Konformation von **34**, wie sie auch für Bicyclo[4.1.0]heptan-Derivate nachgewiesen wurde³⁹.

Bei der Chromatographie von **34** auf PGC-Säulen, die nicht mit KOH beschichtet waren (z. B. 0.5 m Siliconöl OV 101, 80°C), erfolgte quantitativ Umlagerung zu 2,3-Dihydro-4(5H)-oxepinon (**37**). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.84 m (2H), 3.26 dd (*J* = 5.8 und 1.6 Hz, 2H), 4.3 m (3H), 6.21 dt (*J* = 7.6 und 1.6 Hz, 1H). Die 6,7-Stellung der C=C-Bindung (Enolether) folgt aus der chemischen Verschiebung der Vinylprotonen und wird durch das IR-Spektrum (CDCl₃) bestätigt: 1710 cm⁻¹ (C=O), 1645 (C=C).

Wurde **31a** analog zu **31b** mit 4-Brombenzolsulfonylchlorid/Pyridin umgesetzt, so entstand mit 60% Ausb. **32**, Schmp. 98–99°C. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.2–2.8 m (4H), 3.4–4.4 m (5H), 7.7 m (4H). — IR (CDCl₃): 1700 cm⁻¹ (C=O). In Cyclisierungsversuchen mit KH/THF, LiN(SiMe₃)₂/THF und NaN(SiMe₃)₂/THF bei unterschiedlichen Temperaturen wurde die Bildung von **34** bzw. **37** nachgewiesen (GC).

7-Oxatricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan-2-carbonsäure-methylester (**39**): Zu 150 ml 2.6 M BH₃ in THF⁴⁰ tropfte man bei 0°C unter Argon 86.9 g (0.56 mol) 7-Oxabicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carbonsäure-methylester (**38**)⁴¹ (*exo:endo* ca. 1:1). Nach 16 h bei 0°C wurden flüchtige Komponenten im Rotationsverdampfer bei 35°C entfernt. Man nahm den Rückstand in 400 ml trockenem THF auf, tropfte unter Argon langsam 90 g (0.59 mol) Triethylaminoxid-dihydrat⁴² zu (starke Erwärmung) und rührte 3 h unter Rückfluß. Die anfangs klare Lösung bildete während dieser Zeit eine gelbe Suspension. Man entfernte das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer, nahm den Rückstand in Essigester auf, wusch mit 0.1 N HCl und gesätt. Kochsalz-Lösung, engte erneut im Rotationsverdampfer ein und filtrierte über eine Kieselgel-Säule (Elution mit Chloroform). Das so erhaltene Rohprodukt (51.8 g, 53%) bestand aus mindestens drei Isomeren (GC, OCH₃-Signale im ¹H-NMR-Spektrum bei δ = 3.67, 3.73 und 3.76).

Zu 30 g (0.17 mol) des Hydroxyester-Gemischs in 300 ml Pyridin gab man bei 0°C 48 g (0.19 mol) 4-Brombenzolsulfonylchlorid und bewahrte 16 h bei 0°C im Kühlschrank auf. Die Lösung wurde auf 1 l Eis/Wasser gegossen und das ölig ausfallende Brolylat in Ether aufgenommen. Man wusch mit verd. Salzsäure bis zur vollständigen Entfernung des Pyridins und anschließend mit gesätt. Kochsalz-Lösung. Die Etherphase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet

und im Rotationsverdampfer eingengt. Den Rückstand gab man zu einer Lösung von 11.0 g (0.48 mol) Natrium in 600 ml Methanol und erhitze 16 h unter Rückfluß (N₂ als Schutzgas). Man entfernte das Methanol im Rotationsverdampfer und extrahierte den Rückstand kontinuierlich mit Ether. Nach Einengen der Extrakte wurde i. Vak. fraktioniert; man erhielt 4.05 g (14%) **39**, Sdp. 90–92°C/0.1 Torr, Reinheit (GC) 97%. Eine Analysenprobe wurde durch PGC (1.5 m Carbowax, 150°C) abgetrennt. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.45–1.8 m (4H), 2.15 dm (*J* = 3.8 Hz, 1H), 3.70 s (3H), 4.31 d (*J* = 3.8 Hz, 1H), 4.37 s (1H). — IR (CDCl₃): 1710 cm⁻¹ (C=O).

C₈H₁₀O₃ (154.2) Ber. C 62.33 H 6.54

Gef. C 62.35 H 6.64

Zu 0.60 g flüssigem Ammoniak tropfte man bei –78°C 0.10 g (0.65 mmol) **39** in 0.13 ml (3.2 mmol) trockenem Methanol und gab 50 mg (2.2 mmol) Natrium hinzu. Die zunächst auftretende blaue Farbe verschwand nach kurzem Rühren. Man gab weiter Natrium hinzu, bis die blaue Farbe bestehen blieb, und ließ dann auf Raumtemp. erwärmen. Nach Hydrolyse mit wäßriger NH₄Cl-Lösung wurde mit Kochsalz gesättigt und mit Ether ausgeschüttelt. In diesem Auszug konnten Produkte nur in Spuren nachgewiesen werden (GC). Die wäßrige Phase wurde angesäuert und mit Ether extrahiert. Die Etherauszüge versetzte man bis zur bleibenden Gelbfärbung mit Diazomethan. Einengen und GC dieser Lösung zeigte 25% 7-Oxabicyclo[2.2.1]heptan-*exo*-2-carbonsäure-methylester und 75% 7-Oxabicyclo[2.2.1]heptan-*exo*-2-methanol. Ein Vergleichspräparat des Esters erhielten wir durch katalytische Hydrierung von **38** und PGC-Trennung der Isomeren (Zuordnung vgl. Lit.⁴³); Reduktion des *exo*-Esters mit LiAlH₄ ergab den Alkohol.

2-Oxabicyclo[2.2.1]heptan (**44**): Umsetzung von Cyclopentadien mit Paraformaldehyd/Eisessig/*p*-Toluolsulfonsäure nach Lit.²⁰ lieferte ein Gemisch der Diole **41a–d**, Sdp. 80–86°C/0.1 Torr, mit 32% Ausb. (ca. 100 g aus 180 g Cyclopentadien). Bei Chromatographie an Kieselgel (30 cm, Chloroform/Methanol = 9:1) wurden zunächst **41a, b**, dann **41c, d** eluiert (¹H-NMR-Spektren der Isomeren vgl. Lit.⁴⁴). Durch „Schneiden“ an der Rückseite des 1. Peaks wurde **41a** mit einer Reinheit von 85% gewonnen (Ausb. 30–33%). Katalytische Hydrierung von 1.0 g (8.8 mmol) **41a** in 10 ml Methanol (5% Pt auf Aktivkohle, Normaldruck und Raumtemp.) ergab quantitativ *cis*-3-Hydroxy-1-cyclopentanmethanol (**43**). — ¹H-NMR (CDCl₃/D₂O): δ = 1.1–2.5 m (7H), 3.4–3.8 m (2H), 4.25 m (1H).

Methode A: Aus 1.0 g (8.6 mmol) **43** in 10 ml Pyridin und 2.3 g (9.0 mmol) 4-Brombenzolsulfonylchlorid erhielten wir nach der Vorschrift für **31b** 1.8 g (62%) Brolylat. 0.20 g (0.6 mmol) Rohprodukt wurden mit 0.2 ml Diethylenglycol-dimethylether (Diglyme) und 22 mg (0.92 mmol) Natriumhydrid bei 60°C gerührt. Das Reaktionsgefäß war mit einer Kühlfalle (flüss. N₂) verbunden. Nach 1 h wurden bei 600 Torr die flüchtigen Bestandteile umkondensiert und **44** (8 mg, 13%) durch PGC (1 m Siliconöl OV 101, 50°C) mit >99% Reinheit abgetrennt. **44** sublimiert bereits bei Raumtemp., Schmp. (im geschlossenen Rohr) 62°C (ab 48°C wachstartig). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.35–1.7 m (6H), 2.45 m (1H), 3.49 d (*J* = 6.8 Hz, 1H), 3.66 dt (*J* = 6.8 und 2.9 Hz, 1H), 4.32 s, br. (1H).

C₆H₁₀O (98.1) Ber. C 73.43 H 10.27

Gef. C 73.25 H 10.30

Methode B: 116 mg (10 mmol) **43** und 262 mg (1.0 mmol) Triphenylphosphan in 3 ml trockenem Dichlormethan oder Chloroform wurden bei 0°C langsam mit 262 mg (1.5 mmol) Azodicarbonsäure-diethylester versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemp. zeigte GC den vollständigen Umsatz von **43** und die Bildung von **44**. Die Isolierung des flüchtigen **44** aus diesem Ansatz gelang nicht.

exo-5-Methoxy-2-oxabicyclo[2.2.1]heptan (**45b**): Zu 8.7 g (27 mmol) Quecksilber(II)-acetat in 20 ml trockenem Methanol gab

man unter intensivem Rühren 2.5 g (22 mmol) **41a**. Nach 30 min wurden unter Eiskühlung 29 ml 3 N NaOH (87 mmol) und 1.25 g (33 mmol) NaBH₄ in wenig Wasser zugetropft. Man rührte 15 min bei 0°C, ließ auf Raumtemp. erwärmen und dekantierte vom ausgefallenen Quecksilber. Das Methanol wurde im Rotationsverdampfer entfernt, die wäßrige Lösung mit Kochsalz gesättigt und mit Essigester ausgeschüttelt. Die vereinigten Essigester-Extrakte engte man im Rotationsverdampfer auf 20 ml ein und zentrifugierte zur Abscheidung von restlichem Quecksilber. Nach vollständiger Entfernung des Essigesters im Rotationsverdampfer wurde an Kieselgel chromatographiert (30 cm, Chloroform/Methanol = 9:1); Ausb. 1.9 g (59%) **42b**. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.3–2.5 m (7H), 2.95 s (3H), 3.62 dd (*J* = 6.4 und 3.6 Hz, 2H), 3.87 m (1H), 4.31 m (1H).

Cyclisierung nach Methode B (s. o.) ergab 91% **45b** und 9% **46b**, Ausb. (GC mit innerem Standard) 81%. Beide Produkte wurden durch HPLC (Kieselgel, 30 cm, Ether/Hexan = 75:25) rein erhalten.

exo-5-Methoxy-2-oxabicyclo[2.2.1]heptan (45b): ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.42 dm (*J* = 13.8 Hz, *exo-6-II*), 1.57 und 1.75 dm (*J* = 10.0 Hz, 7-II), 1.97 ddd (*J* = 13.8, 7.0 und 2.8 Hz, *endo-6-H*), 2.62 s, br. (4-H), 3.28 d (*J* = 7.5 Hz, *endo-3-H*), 3.30 s (OCH₃), 3.52 d, br. (*J* = 7.0 Hz, 5-H), 3.62 dd (*J* = 7.5 und 3.3 Hz, *exo-3-H*), 4.33 s, br. (1-H).

C₇H₁₂O₂ (128.2) Ber. C 65.60 H 9.44
Gef. C 65.40 H 9.51

exo-6-Methoxy-2-oxabicyclo[2.2.1]heptan (46b): ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.39 ddt (*J* = 13.0, 4.3 und 2.9 Hz, *exo-5-H*), 1.56 und 1.62 dm (*J* = 10 Hz, 7-H), 1.80 ddd (*J* = 13.0, 7.0 und 2.4 Hz, *endo-5-H*), 2.47 m (4-II), 3.29 s (OCH₃), 3.30 d (*J* = 6.5 Hz, *endo-3-H*), 3.45 ddd (*J* = 7.0, 2.9 und 1.3 Hz, 6-H), 3.58 dt (*J* = 6.5 und 2.9 Hz, *exo-3-H*), 4.26 s, br. (1-H). Das Kopplungsmuster stimmt mit dem des Alkohols **15**^{6,7} weitgehend überein.

*2-Oxabicyclo[2.2.1]heptan-*exo-5-ol* (45a)*: Zu 2.7 g (23 mmol) **41a** in 45 ml trockenem Dichlormethan gab man nacheinander 7.7 g (71 mmol) Benzylalkohol und 12.6 g (30 mmol) Quecksilber(II)-trifluoracetat²⁶. Nach 30 min Rühren bei Raumtemp. tropfte man unter Eiskühlung 32 ml 3 N NaOH (96 mmol) und 1.35 g (36 mmol) NaBH₄ in 3 ml Wasser zu. Man rührte 30 min bei 0°C, ließ auf Raumtemp. erwärmen, dekantierte vom Quecksilber und extrahierte die wäßrige Phase kontinuierlich mit Chloroform. Der Extrakt wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, im Rotationsverdampfer eingeengt und an Kieselgel (30 cm, Chloroform/Methanol = 9:1) chromatographiert. Ausb. 2.1 g (41%) **42c**. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.2–2.5 m (5H), 3.65 m (2H), 4.11 td (*J* = 6.2 und 4.2 Hz, 1H), 4.45 m (1H), 4.50 s (2H), 7.3 s, br. (5H).

1.6 g (7.2 mmol) **42c** wurden nach Methode A cyclisiert (bei der Darstellung des Brosylats rührte man 3 h bei 0°C und 16 h bei 25°C; die Abtrennung von **45c** erfolgte durch HPLC an Kieselgel mit Ether/Hexan = 3:1), Ausb. 0.21 g (14%) *exo-5-(Benzyloxy)-2-oxabicyclo[2.2.1]heptan (45c)*. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.54 dm (*J* = 14.0 Hz, *exo-6-H*), 1.60 dm (*J* = 10.2 Hz, *syn-7-H*), 1.87 dd (*J* = 10.2 und 0.8 Hz, *anti-7-H*), 2.00 ddd (*J* = 14.0, 6.7 und 2.8 Hz, *endo-6-H*), 2.67 s, br. (4-H), 3.28 d (*J* = 7.4 Hz, *endo-3-H*), 3.63 dd (*J* = 7.4 und 3.2 Hz, *exo-3-H*), 3.75 d, br. (*J* = 6.7 Hz, 5-H), 4.35 s, br. (1-H), 4.48 und 4.52 d (*J* = 11.8 Hz, OCH₂), 7.33 s, br. (5 Aryl-H).

C₁₃H₁₆O₂ (204.3) Ber. C 76.44 H 7.90
Gef. C 76.24 H 7.90

Katalytische Hydrierung (5% Pt–C, Methanol) von **45c** ergab **45a** (s. u.) als einziges gaschromatographisch nachweisbares Produkt.

Zu 5.0 g (44 mmol) **41a** in 85 ml trockenem Dichlormethan gab man unter Wasserkühlung nacheinander 10.6 g (132 mmol) 2-Chlorethanol (über festem Kaliumcarbonat entsäuert) und 23.6 g (55 mmol) Quecksilber(II)-trifluoracetat. Nach 30 min Rühren bei Raumtemp. tropfte man unter Eiskühlung 58 ml 3 N NaOH (174 mmol) und 2.5 g (66 mmol) NaBH₄ in 5 ml Wasser zu. Man rührte 15 min bei 0°C, gab 100 ml Chloroform zu und dekantierte beide Phasen vom Quecksilber. Nach Phasentrennung wurde die wäßrige Phase mit Kochsalz gesättigt und mit Essigester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden im Rotationsverdampfer auf ca. 80 ml eingeengt, zentrifugiert, weiter eingeengt und an Kieselgel (30 cm, Chloroform/Methanol = 9:1) chromatographiert. Ausb. 3.3 g (39%) **42d** (Isomergemisch). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.15–2.7 m (5H), 3.4 m (6H), 4.01 td (*J* = 7.0 und 4.4 Hz, 1H), 4.36 m (1H).

Zu 5.0 g (26 mmol) dieses Gemischs in 50 ml Pyridin gab man bei 0°C 7.0 g (27 mmol) 4-Brombenzolsulfonylchlorid und rührte 2 h bei 0°C. Nun wurde mit 100 ml trockenem THF verdünnt und 16 h unter Rückfluß erhitzt. Man entfernte die Lösungsmittel im Rotationsverdampfer, nahm den Rückstand in Ether auf, wusch mit Wasser, trocknete über Magnesiumsulfat, engte ein und chromatographierte an Kieselgel (30 cm, Ether/Hexan = 2:3). Das Rohprodukt enthielt 76% **45d** und 24% **46d** (GC), isoliert wurden 1.37 g (30%) **45d** und 0.53 g (11.5%) **46d**. — ¹H-NMR (CDCl₃): **45d**: δ = 1.46 dm (*J* = 13.8 Hz, *exo-6-H*), 1.57 dm (*J* = 10.3 Hz, *syn-7-H*), 1.77 d (*J* = 10.3 Hz, *anti-7-H*), 1.98 ddd (*J* = 13.8, 6.9 und 2.8 Hz, *endo-6-H*), 2.60 s, br. (4-H), 3.26 d (*J* = 7.6 Hz, *endo-3-H*), 3.55–3.75 m (6H), 4.30 s, br. (1-H). **46d**: 1.42 ddt (*J* = 13.0, 4.3 und 2.5 Hz, *exo-5-H*), 1.55 und 1.64 dm (*J* = 10.3 Hz, 7-H), 1.79 ddd (*J* = 13.0, 7.0 und 2.5 Hz, *endo-5-H*), 2.46 m (4-H), 3.27 d (*J* = 6.6 Hz, *endo-3-H*), 3.5–3.6 m (2H), 3.52 t (*J* = 5.5 Hz, CH₂Cl), 3.65 t (*J* = 5.5 Hz, OCH₂), 4.20 s, br. (1-H).

C₈H₁₃ClO₂ (176.6) Ber. C 54.40 H 7.42
45d Gef. C 54.44 H 7.54
46d Gef. C 54.50 H 7.31

Zu 1.60 g (9.1 mmol) **45d** in 30 ml trockenem Ether tropfte man unter Wasserkühlung langsam 24.7 ml 1.1 N Butyllithium in Hexan (27.2 mmol). Nach 30 min Rühren bei Raumtemp. war **45d** vollständig umgesetzt (GC). Man gab kalte, gesättigte NaHCO₃-Lösung zu, trennte ab und schüttelte die wäßrige Phase mehrmals mit Ether aus. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Kochsalz-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und im Rotationsverdampfer eingeengt. Laut GC enthielt das Rohprodukt neben 80% **45a** zahlreiche weitere Produkte kürzerer Retentionszeit, deren Menge bei längerer Reaktionsdauer zunahm. Durch HPLC (30 cm Kieselgel, Ether) wurde *2-Oxabicyclo[2.2.1]heptan-*exo-5-ol* (45a)* rein erhalten; Ausb. 0.51 g (49%), Schmp. (im geschlossenen Rohr) 118–120°C. — ¹H-NMR (CDCl₃/D₂O): δ = 1.30 dd (*J* = 13.8 und 1.6 Hz, *exo-6-H*), 1.50 dm (*J* = 10.2 Hz, *syn-7-H*), 1.78 d, br. (*J* = 10.2 Hz, *anti-7-H*), 1.96 ddd (*J* = 13.8, 6.8 und 2.5 Hz, *endo-6-H*), 2.35 s, br. (4-H), 3.24 d (*J* = 7.7 Hz, *endo-3-H*), 3.51 dd (*J* = 7.7 und 3.3 Hz, *exo-3-H*), 3.93 d, br. (*J* = 6.8 Hz, 5-H), 4.27 s, br. (1-H).

C₆H₁₀O₂ (114.1) Ber. C 63.13 H 8.83
Gef. C 63.08 H 8.90

2-Oxabicyclo[2.2.1]heptan-5-on-p-tolylsulfonylhydrazon (47): Zu 0.50 g (4.4 mmol) **45a** und 0.18 g (2.2 mmol) wasserfreiem Natriumacetat in 50 ml trockenem Dichlormethan gab man 1.88 g (8.7 mmol) Pyridinium-chlorochromat⁴⁹ und rührte 2 h bei Raumtemp. Nach Zugabe von 50 ml Ether wurde filtriert, im Rotationsverdampfer stark eingeengt, auf eine kurze Kieselgel-Säule gegeben und mit Ether eluiert. GC zeigte neben **26** kleine Anteile nicht umgesetztes **45a**. Durch HPLC (30 cm Kieselgel, Ether) erhielt man

0.30 g (61%) 2-Oxabicyclo[2.2.1]heptan-5-on (**26**). Eine Probe wurde nochmals durch PGC (1.5 m Carbowax, 160°C) gereinigt; Schmp. (im geschlossenen Rohr) 32°C. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.95 d, br. (*J* = 11.0 Hz, *anti*-7-H), 2.0–2.1 m (*exo*-6-H und *syn*-7-H), 2.26 dd (*J* = 18.0 und 4.5 Hz, *endo*-6-H), 2.88 s, br. (4-H), 3.79 d (8.0 Hz, *endo*-3-H), 3.84 ddd (*J* = 8.0, 3.2 und 1.0 Hz, *exo*-3-H), 4.72 s, br. (1-H).

C₆H₈O₂ (112.1) Ber. C 64.27 H 7.19

Gef. C 64.13 H 7.15

Zu 0.20 g (1.8 mmol) **26** in 0.4 ml Methanol gab man 3 Tropfen gesätt. methanol. Salzsäure und 0.37 g (2.0 mmol) *p*-Toluolsulfonhydrazid in 0.8 ml heißem Methanol. Man rührte bei 50°C, bis nach 5 min die Kristallisation des Tosylhydrazons begann, ließ 3 h bei Raumtemp. stehen, saugte ab und kristallisierte aus Ethanol/Wasser um; Ausb. 0.32 g (65%) **47**; Schmp. 193°C. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.66 d (*J* = 10.5 Hz, *anti*-7-H), 1.88 dm (*J* = 10.5 Hz, *syn*-7-H), 2.10 d (*J* = 18.0 Hz, *exo*-6-H), 2.13 s (NH), 2.21 dd (*J* = 18.0 und 3.5 Hz, *endo*-6-H), 2.42 s (Ar—CH₃), 3.12 s, br. (4-H), 3.57 d (*J* = 7.1 Hz, *endo*-3-H), 3.75 dd (*J* = 7.1 und 2.7 Hz, *exo*-3-H), 4.57 s, br. (1-H), 7.30 und 7.81 AA'BB'-Signal (4 Ar-H).

C₁₃H₁₆N₂O₃S (280.3) Ber. C 55.71 H 5.75 N 9.99

Gef. C 55.56 H 5.75 N 10.08

Jeweils 25 mg (0.09 mmol) **47** wurden in 5 ml 0.1 N bzw. 0.5 N NaOH 30 min bei 20°C belichtet. Aufarbeitung (wie für **17**) und GC (84 m Carbowax, 160°C) zeigte 99% **45a** und 1% *endo*-Alkohol **49** (s.u.). Nur in Spuren (<0.1%) waren das Keton **26** und der isomere Alkohol **46a** (≡ **15**) nachweisbar. Jeweils 0.20 g (0.7 mmol) **47** wurden in 10 ml 0.1 N bzw. 0.5 N NaOD/D₂O bis zum Ende der Stickstoffentwicklung (ca. 1 h) belichtet. Nach üblicher Aufarbeitung wurde **45a** durch HPLC (30 cm Kieselsigel, Ether) isoliert. — ²H-NMR (CCl₄): δ = 2.21 (4-D, 47% bzw. 45%), 3.75 (5-D, 53% bzw. 55%).

2-Oxabicyclo[2.2.1]heptan-*endo*-5-ol (**49**): Reduktion von 75 mg (0.67 mmol) **26** mit 25 mg (0.66 mmol) LiAlH₄ in 5 ml Ether ergab **49** und **45a** im Verhältnis 96:4. Durch PGC (1.5 m Carbowax, 160°C) wurde **49** mit >99% Reinheit erhalten; Schmp. (im geschlossenen Rohr) 109°C. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.35 dt (*J* = 13.8 und 3.5 Hz, *endo*-6-H), 1.52 und 1.77 dm (*J* = 10.4 Hz, 7-H), 1.98 ddd (*J* = 13.8, 10.0 und 2.4 Hz, *exo*-6-H), 2.56 m (4-H), 3.60 ddd (*J* = 7.3, 2.9 und 1.5 Hz, *exo*-3-H), 4.20 d (*J* = 7.3 Hz, *endo*-3-H), 4.27 t (*J* = 2.4 Hz, 1-H), 4.35 m (5-H).

C₆H₁₀O₂ (114.1) Ber. C 63.13 H 8.83

Gef. C 62.91 H 8.83

CAS-Registry-Nummern

8: 111292-70-7 / **15**: 36368-46-4 / **16**: 34108-25-3 / **17**: 111292-38-7 / **18**: 111292-67-2 / **19**: 111292-68-3 / **20**: 111292-69-4 / **26**: 111292-40-1 / **27**: 111292-39-8 / **28a**: 38053-91-7 / **28b**: 80738-05-2 / **30a**: 111292-42-3 / **30b**: 111292-41-2 / **31a**: 111292-44-5 / **31b**: 111292-43-4 / **32**: 111292-48-9 / **34**: 111292-46-7 / **35**: 111292-45-6 / **37**: 111292-47-8 / **38** (*exo*): 17791-32-1 / **38** (*endo*): 17791-33-2 / **39**: 111292-51-4 / **40**: 111292-71-8 / **41a**: 53837-32-4 / **41b**: 76909-91-6 / **41c**: 54112-42-4 / **41d**: 76909-92-7 / **42b** (Isomer 1): 111292-54-7 / **42b** (Isomer 2): 111292-73-0 / **42c**: 111292-57-0 / **42c** (Brosylat): 111292-58-1 / **42d** (Isomer 1): 111292-61-6 / **42d** (Isomer 2): 111292-62-7 / **43**: 111292-52-5 / **43** (Brosylat): 111292-53-6 / **44**: 279-25-4 / **45a**: 111292-60-5 / **45b**: 111292-55-8 / **45c**: 111292-59-2 / **45d**: 111292-63-8 / **46b**: 111292-56-9 / **46d**: 111292-64-9 / **47**: 111292-65-0 / **49**: 111292-66-1 / **50**: 111292-72-9 / **52a**: 111292-30-9 / **52b**: 111292-31-0 / H₂: 1333-74-0 / 3-Buten-2-on: 78-94-4 / Cyclopentadien: 542-92-7 / 7-Oxabicyclo[2.2.1]heptan-*exo*-2-me-

thanol: 13118-77-9 / 7-Oxabicyclo[2.2.1]heptan-*exo*-2-carbonsäure-methylester: 17791-34-3 / 6-Hydroxy-7-oxabicyclo[2.2.1]heptan-2-carbonsäure-methylester: 111292-49-0 / 6-Hydroxy-7-oxabicyclo[2.2.1]heptan-2-carbonsäure-methylester (Brosylat): 111292-50-3 / Tetrahydro-3-furancarbonsäure: 89364-31-8 / Tetrahydro-3-furancarbonsäurechlorid: 69595-02-4

- ¹ 48. Mitteilung: W. Kirmse, R. Siegfried, G. Feldmann, S. Schoen, J. Schwarz, *Chem. Ber.* **121** (1988) 477, vorstehend.
- ² Neuere Zusammenfassungen: ^{2a} V. A. Barkhash, *Top. Curr. Chem.* **116** (1984) 1. — ^{2b} P. Vogel, *Carbocation Chemistry*. Elsevier, Amsterdam 1985.
- ³ W. Kirmse, V. Zellmer, B. Goer, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 4912.
- ⁴ W. Kirmse, J. Ritzer, *Chem. Ber.* **118** (1985) 4965.
- ⁵ W. Kirmse, U. Mrotzcek, R. Siegfried, *Angew. Chem.* **97** (1985) 51; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 55.
- ⁶ L. A. Spurlock, R. G. Fayter jr., *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 2707.
- ⁷ F. David, *J. Org. Chem.* **46** (1981) 3512.
- ⁸ A. Streitwieser jr., *J. Org. Chem.* **22** (1957) 861.
- ⁹ Zusammenfassungen: ^{9a} E. H. White, D. J. Woodcock, in *The Chemistry of the Amino Group* (S. Patai, Ed.), Wiley, London 1968. — ^{9b} W. Kirmse, *Angew. Chem.* **88** (1976) 273; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15** (1976) 251.
- ¹⁰ W. Kirmse, R. Siegfried, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 950.
- ¹¹ W. J. Linn, *J. Org. Chem.* **29** (1964) 3111.
- ¹² M. S. Raasch, *J. Org. Chem.* **40** (1975) 161.
- ¹³ R. H. Shapiro, G. Zweifel, *Org. React.* **23** (1976) 405.
- ¹⁴ S. Kano, T. Yokomatsu, T. Ono, S. Hibino, S. Shibuya, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 414.
- ¹⁵ T. Mimura, T. Nakai, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 531; *Chem. Lett.* **1980**, 931.
- ¹⁶ O. Achmatowicz, A. Zamojski, *Rocz. Chem.* **35** (1961) 125. — ^{16b} R. Benjouklion, R. A. Ruden, *J. Org. Chem.* **42** (1977) 4095.
- ¹⁷ ^{17a} S. Danishefsky, J. F. Kerwin jr., S. Kobashi, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 358. — ^{17b} S. Danishefsky, N. Kato, D. Askin, J. F. Kerwin jr., *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 360.
- ¹⁸ ^{18a} V. B. Rao, S. Wolff, W. C. Agosta, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 293. — ^{18b} D. E. Cane, P. J. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 5259 (dort auch Zitate älterer Literatur). — ^{18c} D. F. Taber, R. E. Ruckle, *Tetrahedron Lett.* **26** (1985) 3059; *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 7686. — ^{18d} K. Nakatani, *Tetrahedron Lett.* **28** (1987) 165. — ^{18e} S. Hashimoto, T. Shinoda, Y. Shimada, T. Honda, S. Ikegami, *Tetrahedron Lett.* **28** (1987) 637.
- ¹⁹ ^{19a} M. Bednarski, S. Danishefsky, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 3716. — ^{19b} S. Danishefsky, D. F. Harvey, G. Quallich, B. J. Vang, *J. Org. Chem.* **49** (1984) 2377.
- ²⁰ H. Paulsen, U. Maaß, *Chem. Ber.* **114** (1981) 346.
- ²¹ B. M. Trost, J. M. Timko, J. L. Stanton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 436.
- ²² Übersicht: O. Mitsunobu, *Synthesis* **1981**, 1.
- ²³ J. T. Carlock, M. P. Mack, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 5153.
- ²⁴ H. C. Brown, P. J. Geoghegan jr., *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 1522.
- ²⁵ Übersicht: W. Kitching, *Organomet. React.* **3** (1972) 319; *Organomet. Chem. Rev.* **3** (1968) 61.
- ²⁶ H. C. Brown, M. H. Rei, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 5646.
- ²⁷ H. B. Henbest, B. Nicholls, *J. Chem. Soc.* **1959**, 227.
- ²⁸ S. Moon, B. Waxman, *Chem. Commun.* **1967**, 1283.
- ²⁹ H. Niwa, T. Hida, K. Yamada, *Tetrahedron Lett.* **22** (1981) 4239.
- ³⁰ S. Hanessian, Y. Guindon, *Tetrahedron Lett.* **21** (1980) 2305.
- ³¹ M. Node, H. Hori, E. Fujita, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1.* **1976**, 2237.
- ³² D. Landini, F. Montanari, F. Rolla, *Synthesis* **1978**, 771.
- ³³ H. C. Brown, J. T. Kurck, M. H. Rei, K. L. Thompson, *J. Org. Chem.* **49** (1984) 2551.
- ³⁴ U. Schöllkopf, J. Paust, A. Al-Azrak, H. Schumacher, *Chem. Ber.* **99** (1966) 3391.
- ³⁵ M. Saunders, J. Chandrasekhar, P. v. R. Schleyer, in *Rearrangements in Ground and Excited States* (P. de Mayo, Ed.), Vol. 1, S. 39, Academic Press, New York 1980.
- ³⁶ V. Bockelheide, G. C. Morrison, *J. Am. Chem. Soc.* **80** (1958) 3905.

- ³⁷⁾ M. E. Jung, D. Shishido, L. H. Davis, *J. Org. Chem.* **47** (1982) 891.
- ³⁸⁾ J. Bélanger, N. L. Landry, J. R. Paré, H. Jankowski, *J. Org. Chem.* **47** (1982) 3649.
- ³⁹⁾ A. Aumelas, A. Casadevall, E. Casadevall, *J. Chem. Res. (S)* **1981**, 111.
- ⁴⁰⁾ G. Zweifel, H. C. Brown, *Org. React.* **13** (1963) 1.
- ⁴¹⁾ F. Brion, *Tetrahedron Lett.* **23** (1982) 5299.
- ⁴²⁾ W. Dunstan, *J. Chem. Soc.* **75** (1899) 1004.
- ⁴³⁾ W. R. Nelson, D. R. Allen, *J. Heterocycl. Chem.* **9** (1972) 561.
- ⁴⁴⁾ J. J. S. Bajorek, R. Battaglia, G. Pratt, J. K. Sutherland, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1974**, 1243.
- ⁴⁵⁾ E. J. Corey, J. W. Suggs, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 2647.

[255/87]