

Organische Reaktionen unter hohem Druck: Zum Mechanismus der *homo*-Diels-Alder-Reaktion von Homofuran (2-Oxabicyclo[3.1.0]hex-3-en)

Frank-Gerrit Klärner* und Dietmar Schröer

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

Eingegangen am 13. Juli 1988

Keywords: Homofuran, mechanism of the *homo* Diels-Alder reaction of / Homofuran, optically active / Diels-Alder reaction of homofuran at high pressure

Für die Cycloaddition von π -Akzeptor-substituierten Olefinen an Homofuran (**1**) zu den Addukten **3** kommen zwei Wege in Betracht: Weg A, eine $[(\pi^2 + \sigma^2) + \pi^2]$ -Cycloaddition, und Weg B, elektrocyclische Ringöffnung $1 \rightleftharpoons 2$ und nachfolgende 1,3-dipolare Cycloaddition an **2**. Eine Klärung des Reaktionsverlaufes war mit Hilfe von hohem Druck möglich, der hier im wesentlichen eine Beschleunigung der bimolekularen Addition gegenüber der monomolekularen Ringöffnung bewirkt, so daß beide Prozesse mit ähnlicher Geschwindigkeit ablaufen. Bei der Reaktion von optisch aktivem $(-)$ -**1** mit Fumaronitril (**4a**) unter hohem Druck beobachtet man, daß das Cycloaddukt **3a**, wie für Weg A erwartet, optisch aktiv und die Racemisierung von optisch aktivem **1** unabhängig von der Fumaronitril-Konzentration ist. Mit Hilfe der Epimeren *endo*- und *exo*-(6-CH₃)-**1** konnte in gleicher Weise gezeigt werden, daß die Cycloaddition *exo* bezüglich des Dreiringes des Homofurans erfolgt.

Organic Reactions at High Pressure: The Mechanism of the *homo* Diels-Alder Reaction of Homofuran (2-Oxabicyclo[3.1.0]hex-3-ene)

In order to explain the cycloaddition of olefins substituted by π acceptors to homofuran (**1**) leading to the adducts **3**, two pathways may be considered: Path A, a $[(\pi^2 + \sigma^2) + \pi^2]$ cycloaddition and path B, an electrocyclic ring opening $1 \rightleftharpoons 2$ followed by a 1,3-dipolar cycloaddition to **2**. The course of the reaction could be clarified using high pressure, which causes an acceleration of the bimolecular addition compared to the monomolecular ring opening. Thus, both processes occur at a similar rate. As expected for path A, in the reaction of optically active $(-)$ -**1** with fumaronitrile (**4a**), the cycloadduct **3a** was found to be optically active and the racemization of $(-)$ -**1** was independent of the concentration of **4a**. With the aid of the epimers *endo*- and *exo*-(6-CH₃)-**1** the cycloaddition was shown to proceed *exo* with respect to the three-membered ring of the homofuran.

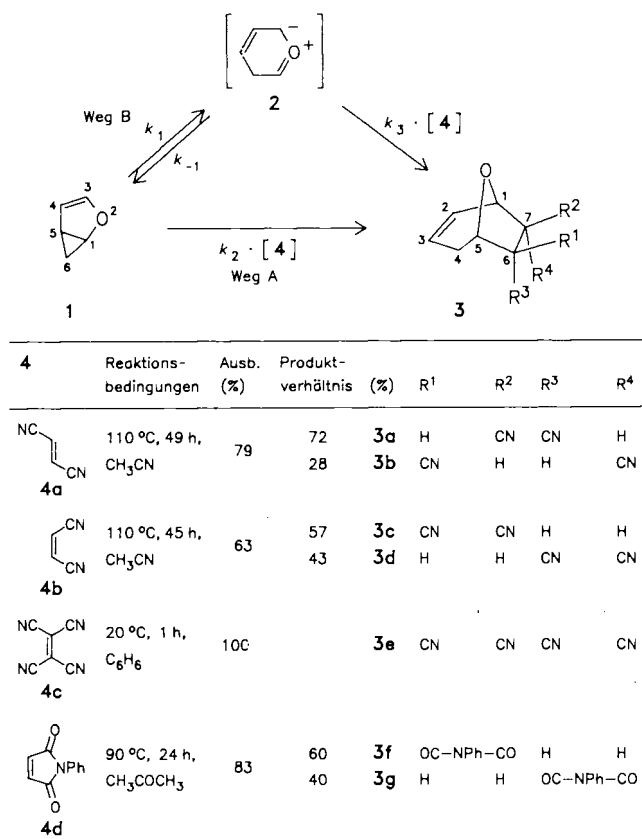
2-Heterobicyclo[3.1.0]hex-3-ene wie Homofuran **1**¹⁾, aber auch Homopyrrol²⁾ oder Homothiophen¹⁾ reagieren mit einer Reihe von Olefinen zu Cycloaddukten vom Typ **3**³⁾. Wie die Reaktionen von **1** mit Fumaronitril (**4a**), Maleonitril (**4b**) und *N*-Phenylmaleimid (**4d**) in Schema 1 zeigen, verläuft die Cycloaddition bezüglich der Olefin-Komponente stereospezifisch *cis*, aber anders als z. B. die meisten Diels-Alder-Reaktionen nicht spezifisch in Hinblick auf die *exo,endo*-Selektivität. Die Strukturzuordnung der neuen Produkte beruht im wesentlichen auf ihren im experimentellen Teil beschriebenen ¹H-NMR-Spektren. Die Positionen der Substituenten an C-4, C-6 und C-7 der Cycloaddukte **3** wurden mit Hilfe der charakteristischen, von den Diederwinkeln abhängigen, vicinalen Kopplungskonstanten $J_{4,5}$, $J_{1,7}$ und $J_{5,6}$ ermittelt. Bei dieser Zuordnung ist in allen Cycloaddukten $J(4_{exo},5)$ [4.2–2.5 Hz] > $J(4_{endo},5)$ [0–2.0 Hz], $J(1,7_{exo})$ [5.6–7.0 Hz] > $J(1,7_{endo})$ [ca. 0 Hz] und $J(5,6_{exo})$ [4.2–8.0 Hz] > $J(5,6_{endo})$ [0–2.4 Hz].

Für die Bildung der Addukte **3a** bis **3g** kommen zwei Wege in Betracht: 1. Auf Weg A führt eine *homo*-Diels-Alder Reaktion $\langle[(\pi^2 + \sigma^2) + \pi^2]$ -Cycloaddition \rangle direkt zum Addukt **3**. 2. Auf Weg B entsteht zunächst durch die bekannte reversible elektrocyclische Ringöffnung die Carbonylylid-Zwischenstufe **2**⁴⁾, die dann mit dem Olefin im Sinne einer 1,3-dipolaren Cycloaddition zu **3** weiterreagiert.

Mit Hilfe von hohem Druck, der hier im wesentlichen eine Beschleunigung der bimolekularen Addition gegenüber der monomolekularen Ringöffnung bewirkt, war es uns möglich, Einblick in den Ablauf und die Stereochemie der Reaktion zu gewinnen.

Der Versuch, das Problem durch eine kinetische Analyse der in Abhängigkeit von der Dieno- bzw. Dipolarophil-Konzentration [**4**] ermittelten Geschwindigkeitskonstanten (k_{obs})⁵⁾ zu lösen, schlug fehl. In Abb. 1 sind die Ergebnisse für die Reaktion von Homofuran (**1**) mit Fumaronitril (**4a**) in Aceton bei 70°C und verschiedenen Drücken aufgeführt. Bei geringem Druck (0.25 kbar) ist die Geschwindigkeit der Adduktbildung auch bei hoher Konzentration von **4a** ($k_{obs} = 2.43 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, [**4a**] = 2.58 mol/l) wesentlich kleiner als die der elektrocyclischen Ringöffnung $1 \rightarrow 2$, deren Geschwindigkeitskonstante ($k_1 = 2.9 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) aus der Zeitabhängigkeit der Racemisierung von optisch aktivem Homofuran $(-)$ -**1** bekannt ist⁴⁾. In diesem Fall ist für den Weg B die kinetische Bedingung $k_{-1} > k_3 \cdot [\mathbf{4a}]$ erfüllt, so daß für beide Wege die beobachtete lineare Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Fumaronitril-Konzentration erwartet wird. Durch Druckerhöhung nimmt die Geschwindigkeit der Addition zu, während die Geschwindigkeit der Ringöffnung davon nicht nennenswert beeinflusst wird⁴⁾. Das bei 7 kbar aber einer Fumaronitril-Konzentra-

Schema 1



Für $[4] > [1]$ (Pseudo-1. Ordnung): Weg A: $k_{\text{obs}} = k_2 \cdot [4]$. – Weg B: $k_{\text{obs}} = (k_1 \cdot k_3 \cdot [4]) / (k_{-1} + k_3 \cdot [4])$; $k_{\text{obs}} \cdot (k_1 \cdot k_3 / k_{-1}) \cdot [4]$, wenn $k_{-1} > k_3 \cdot [4]$; $k_{\text{obs}} = k_1$, wenn $k_{-1} < k_3 \cdot [4]$.

tion von $[4a] = 2 \text{ mol/l}$ beobachtete Plateau für die Geschwindigkeitskonstante der Adduktbildung k_{obs} haben wir zunächst als Indiz für Weg B gewertet. In diesem Fall sollte die kinetische Bedingung $k_{-1} < k_3 \cdot [4a]$ erfüllt sein, so daß die Geschwindigkeit der Adduktbildung unabhängig von der Fumaronitril-Konzentration $[4a]$ ist und nur noch durch die Geschwindigkeit der Ringöffnung k_1 bestimmt wird. Unabhängig davon mit Hilfe einer Hochdruck-Sichtzelle durchgeführte Messungen der Löslichkeit von **4a** in Aceton zeigten jedoch, daß das Plateau auf eine bei hohem Druck verminderte Löslichkeit von **4a** (ca. 2 mol/l bei 7 kbar gegenüber 4 mol/l bei 1 bar) zurückzuführen ist. Ähnliche Ergebnisse erhielten wir auch für die Reaktion von **1** mit *N*-Phenylmaleimid (**4d**). Bei 7 kbar ist die Sättigung von **4d** in Aceton schon bei ca. 1 mol/l (gegenüber 2.5 mol/l bei 1 bar) erreicht. Diese Versuche geben somit keinen Aufschluß über den Reaktionsweg.

Eine Klärung war mit Hilfe der Reaktion von optisch aktivem Homofuran (–)-**1** mit Fumaronitril (**4a**) bei hohem Druck (7 kbar) möglich. Aus der Racemisierungsgeschwindigkeit von (–)-**1** und der Druck- und Konzentrationsabhängigkeit der Adduktbildung (Abb. 1) läßt sich extrapolieren, daß für den Fall einer Addition von **4a** an das Carbonylid **2** (Weg B) die Schritte $2 \rightarrow 1$ und $2 + 4a \rightarrow 3a + 3b$ bei hohem Druck und hoher Konzentration von **4a** ähn-

liche Geschwindigkeiten besitzen sollten. Bei der Thermolyse von optisch aktivem Homofuran (–)-**1** in Gegenwart von **4a** sollte daher das Ausmaß der Racemisierung in dem zurückgewonnenen (–)-**1** geringer sein als bei der ohne Zusatz von **4a**. Außerdem müssen in diesem Fall die Addukte **3a** und **3b** racemisch sein.

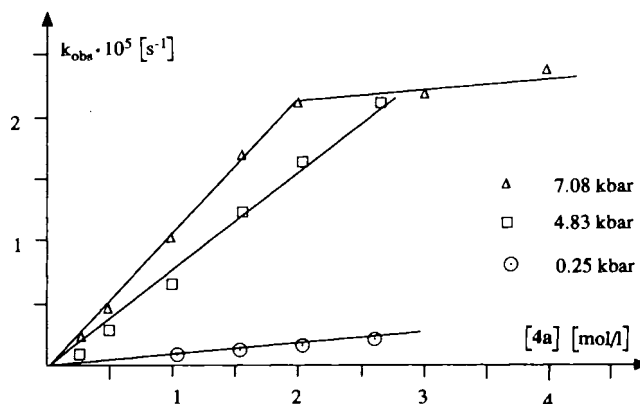
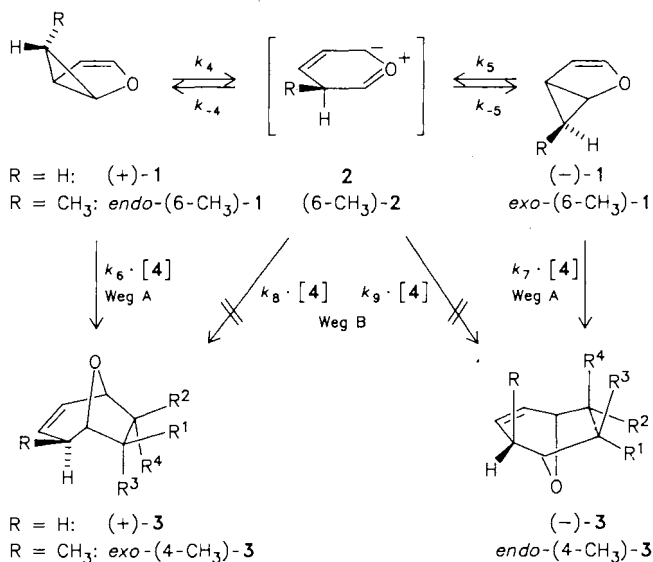


Abb. 1. Cycloaddition von Fumaronitril (**4a**) an Homofuran (**1**) in Abhängigkeit von der Konzentration $[4a]$ und vom Druck

Bei der Thermolyse von (–)-**1** ($[\alpha]_{365}^{20} = -127.8$, $t = 0 \text{ min}$, ee = 21%) in einer gesättigten Lösung von **4a** in Aceton bei 71 °C und 7 kbar (Thermolysezeit $t = 305 \text{ min}$) finden wir dagegen, daß das nach einem 41proz. Umsatz von (–)-**1** isolierte Addukt (–)-**3a** ($[\alpha]_{365}^{20} = -15.9$, $t = 305 \text{ min}$, ee = $14 \pm 2\%$) optisch aktiv ist. Die spezifische Rotation des zurückisolierten (–)-**1** betrug $[\alpha]_{365}^{20} = -64.9$ ($t = 305 \text{ min}$, ee = 11%). Ein zweites Thermolyse-Experiment, in dem (–)-**1** ($[\alpha]_{365}^{20} = -73.8$, $t = 0 \text{ min}$) zum einen in einer gesättigten Aceton-Lösung von **4a** und zum anderen in reinem Aceton (beide Proben im selben Autoklaven unter den oben angegebenen Bedingungen) erhitzt wurden, ergab, daß die Zugabe von **4a** keinen nennenswerten Einfluß auf die Geschwindigkeit der Racemisierung von (–)-**1** ausübt ($[\alpha]_{365}^{20} = -33.7$ bzw. -31.2 $t = 305 \text{ min}$). Die ¹H-NMR-spektroskopisch mit Hilfe von Eu(hfc)₃ ermittelten Enantiomerenüberschüsse (ee) von (–)-**1** und (–)-**3a** aus der ersten Thermolyse lassen sich für den Weg A des Schemas 2 mit folgenden Geschwindigkeitskonstanten $k_4 = k_5 = 3.7 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, $k_{-4}/k_4 = k_{-5}/k_5 = 100$, $k_6 \cdot [4a] = k_7 \cdot [4a] = 3.0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ und $k_8 \cdot [4a] = k_9 \cdot [4a] = 0$ befriedigend berechnen⁶. Damit ist für die Cycloaddition eine Beteiligung der Carbonylid-Zwischenstufe **2** auszuschließen. Die Addition erfolgt demnach auf direktem Weg im Sinne einer *homo*-Diels-Alder-Reaktion.

Die Stereochemie der Cycloaddition bezüglich des Homofurans ließ sich mit Hilfe der getrennten Epimeren *exo*- und *endo*-6-Methylhomofuran [*exo*- und *endo*-(6-CH₃)-**1**]⁷ analysieren. Die Addition von Tetracyanethylen (**4c**) erfolgt schon bei Raumtemperatur und Normaldruck (in Benzol, in 1 h) stereospezifisch; *endo*-(6-CH₃)-**1** ergibt ausschließlich das *exo*-Methyl-Addukt *exo*-(4-CH₃)-**3e** und *exo*-(6-CH₃)-**1** nur das entsprechende *endo*-Addukt *endo*-(4-CH₃)-**3e**. Bei der Addition von Fumaronitril (**4a**) und *N*-Phenylmaleimid

Schema 2



(**4d**) an das Homofuran, die bei Normaldruck wesentlich langsamer ist als die Epimerisierung $\textit{exo}-[6-CH_3]-1 \rightleftharpoons \textit{endo}-[6-CH_3]-1$ ⁴⁾, erhält man unabhängig vom Ausgangs-Homofuran hauptsächlich die *exo*-Methyl-Addukte [mit **4a**: $\textit{exo}-(4-CH_3)-3a, b$; $\textit{endo}-(4-CH_3)-3a, b = 95:5$; mit **4d**: $\textit{exo}-(4-CH_3)-3f, g$; $\textit{endo}-(4-CH_3)-3f, g = 90:10$]. Mit diesen Experimenten ist hier keine Aussage über den stereochemischen Verlauf möglich. Erst bei hohem Druck, der eine Beschleunigung der Addition gegenüber der Epimerisierung bewirkt, beobachtet man deutlich unterschiedliche, vom Ausgangs-Homofuran abhängige Verhältnisse der *exo*- und *endo*-Methyl-Addukte [aus $\textit{endo}-(6-CH_3)-1$ und **4a**: 98:2, und **4d**: >99: <1; aus $\textit{exo}-(6-CH_3)-1$ und **4a**: 65:35, und **4d**: 63:37].

Tab. 1. Thermolyse von *exo*- und *endo*-[6-CH₃]-1 ($c_0 = 0.22$ mol/l in Aceton; 70 °C; 7 kbar; Reaktionszeit $t = 29500$ s) a) ohne und b) mit Zusatz von **4a** (gesättigte Lösung: $[4a] \approx 2$ mol/l)

	Produktverhältnis [%]			
	<i>exo</i> -[6-CH ₃]-1	<i>endo</i> -[6-CH ₃]-1	<i>exo</i> -[4-CH ₃]- 3a, b	<i>endo</i> -[4-CH ₃]- 3a, b
$t=0$	99.8	0.2		
a)	74.5 (74.4)	25.5 (25.6)		
b)	59.7 (61.1)	9.7 (9.9)	19.9 (17.0)	10.7 (12.1)
$t=0$	0.6	99.4		
a)	36.5 (36.4)	63.5 (63.6)		
b)	14.1 (14.4)	9.7 (9.3)	74.7 (74.6)	1.4 (1.7)
$t=0$	40.7	59.3		
b)	31.5 (33.3)	9.9 (9.5)	53.0 (51.4)	5.6 (5.8)

Die für Weg A (Schema 2) berechneten Werte sind in Klammern gesetzt. — $\textit{exo}-[6-CH_3]-1 \rightarrow \textit{endo}-[6-CH_3]-1$: $k = 1.35 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$; $\textit{endo}-[6-CH_3]-1 \rightarrow \textit{exo}-[6-CH_3]-1$: $k = 1.9 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. — a) $k_6 \cdot [4a]$ bis $k_9 \cdot [4a]$ gleich Null gesetzt; b) $k_6 \cdot [4a] = 7.3 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, $k_7 \cdot [4a] = 5.3 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, $k_8 \cdot [4a] = k_9 \cdot [4a] = 0$.

Die Addition von **4a** und **4d** an $\textit{endo}-(6-CH_3)-1$ erfolgt demnach wie die von **4c** mit hoher Stereoselektivität zu den entsprechenden *exo*-4-Methyl-Addukten $\textit{exo}-(4-CH_3)-3$. Mit

den in Tab. 1 aufgeführten Geschwindigkeitskonstanten konnten die experimentell gefundenen Produktverhältnisse der Reaktion von **4a** sowohl mit *endo*- als auch mit *exo*-(6-CH₃)-1 unter der Annahme berechnet werden, daß die Addition in beiden Fällen nur an die *exo*-Seite des Homofurans erfolgt. Die scheinbar geringere Stereoselektivität der Reaktion von $\textit{exo}-(6-CH_3)-1$ beruht offensichtlich darauf, daß die Addition von **4a** an $\textit{exo}-(6-CH_3)-1$ trotz des hohen Druckes immer noch 5mal langsamer als die Epimerisierung zu $\textit{endo}-(6-CH_3)-1$ und sogar 14mal langsamer als die Addition von **4a** an das epimere System $\textit{endo}-(6-CH_3)-1$ ist⁸⁾. Bei einem Angriff auf die dem Cyclopropan-Ring abgewandten *exo*-Seite des Homofurans überrascht die unterschiedliche Reaktivität von *endo*- und *exo*-(6-CH₃)-1. Damit der Methyl-Substituent am entfernten Cyclopropan-Kohlenstoff C-6 einen sterischen Effekt auf die Addition ausüben kann, muß im Übergangszustand der Dreiring weitgehend eingeebnet und die zentrale Cyclopropan-Bindung stark gedehnt sein. Die Aktivierungsbarriere der Cycloaddition wird daher sicherlich erheblich von der zur Ringöffnung benötigten Aktivierungsenergie mitbestimmt. Diese Vorstellung eines „späten Übergangszustandes“ wird außerdem durch den für eine konzertierte Cycloaddition ungewöhnlich geringen Druckeffekt unterstützt. Die Geschwindigkeit der Addition von **4a** und **4d** an Homofuran (**1**) erhöht sich beim Übergang von 1 bar auf 7 kbar lediglich um den Faktor 10 bzw. 14. Das daraus abgeschätzte, nur mäßig negative Aktivierungsvolumen von rund $-10 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ¹²⁾ ist ein weiteres Indiz dafür, daß die Ringöffnung, deren Geschwindigkeit nahezu druckunabhängig ist⁴⁾, einen wesentlichen Beitrag zur Aktivierungsbarriere der Addition liefert. Damit wird verständlich, warum im Homofuran anders als z. B. im Bicyclo[2.1.0]pentan-¹⁰⁾ oder Bicyclo[1.1.0]butan-System¹¹⁾ bevorzugt ein *exo*-Angriff und nicht der elektronisch begünstigte *endo*-Angriff¹²⁾ auf den Cyclopropan-Ring stattfindet.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Untersuchungen.

Experimenteller Teil

¹H- und ¹³C-NMR-Spektren: 400- bzw. 100.6-MHz-Modell AM-400 (Bruker); die *exo*- und *endo*-Wasserstoffatome werden mit a und b bezeichnet. — IR-Spektren: Infrarot-Gitter-Spektrometer 681 (Perkin-Elmer). — MS-Spektren: MAT CH-5 (Varian). — Drehwertmessungen: Polarimeter-Detektor Modell P 241 LC (Perkin-Elmer). — 7-kbar-Druckapparat: Handpumpe Modell-Nr. 550.0400.1, Autoklav aus Nimonic 90 (Inhalt 20 ml, ausgerüstet mit Innenthermoelement); komplette elektronische Druckmessung von 0-9999 bar, Modell-Nr. 580.4001 (digitale Anzeige, Schreiberausgang); Ventile, Modell-Nr. 530.0431 [HD-Rohranschluß für 6.35-mm-Rohr (1/4")]; 7-kbar-Sichtzelle mit 2 Saphir-Fenstern (Inhalt 2.5 ml), Modell-Nr. 550.0400.1 (alle Komponenten von Nova Swiss). — Autoklavenheizung: Heißluftthermostat mit Pt-100-Widerstandsthermometer (Temp.-Konstanz: ± 0.1 °C). — Sichtzellenheizung: thermostatisierbarer Heizmantel.

Partielle Enantiomeren-Trennung von racemischem Homofuran (**1**): Die Trennung von (\pm)-**1** erfolgt mit Hilfe der HPLC an einer

Cellulosetriacetat-Säule (Länge: 25 cm, Innendurchmesser: 1 cm; Macherey-Nagel), Laufmittel: 96proz. Ethanol, Einspritzmenge jeweils 50 mg; Durchflußgeschwindigkeit: 0.6 ml/min; Retentionszeit: 27–39 min; 1. Fraktion: (–)-**1**; Zwischenfraktion: (±)-**1**; 2. Fraktion: (+)-**1**. Die getrennten Fraktionen werden mit Wasser versetzt und mit Pentan extrahiert. Die Pentan-Phasen werden mit Wasser Ethanol-frei gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet und nach Filtration destillativ über eine Füllkörperkolonne eingeeengt (Badtemp. < 50°C). Aus den angereicherten Pentan-Lösungen wird das Homofuran gaschromatographisch abgetrennt [Säule: 2 m, 20proz. DEGS mit Chromosorb P, 60/80 mesh (Merck); Temp. 50°C, Injektor- und Detektortemp. 65°C]. Aus 2 g (±)-**1** erhält man jeweils ca. 80 mg (–)-**1** und (+)-**1**. Der Enantiomerenüberschuß (ee) wurde zum einen ¹H-NMR-spektroskopisch in Gegenwart des chiralen Verschiebungreagenzes Eu(hfc)₃¹³ [Aufspaltung von 3-H: (+)-**1**: δ = 8.50 (–)-**1**: δ = 8.64], zum anderen mit Hilfe der HPLC durch Vergleich des UV- und Drehwertchromatogramms nach einer Methode von Mannschreck et al.¹⁴ ermittelt. Aus den ¹H-NMR-Messungen ergibt sich für beide Fraktionen ee = 21%, aus den HPLC-Messungen damit übereinstimmend für (–)-**1** ee = 20% und für (+)-**1** ee = 24%. Außerdem wurde (±)-**1** auch mit Hilfe der Mitteldruckchromatographie an einer selbstgefertigten Cellulose-triacetat-Säule partiell in die Enantiomeren getrennt. Vorteil dieser Methode: Der erreichte Enantiomerenüberschuß war höher (¹H-NMR): (+)-**1** ee = 34%; Nachteil: Die Retentionszeit war bei gleicher Einspritzmenge länger (2.5–3.0 h).

8-Oxabicyclo[3.2.1]oct-2-en-endo-6,exo-7- und -exo-6,endo-7-dicarbonitril (3a und 3b): Eine Lösung von 168 mg (2.1 mmol) **1** und 175 mg (2.2 mmol) **4a** in 2 ml Acetonitril wird 49 h bei 110–115°C in einer evakuierten, abgeschmolzenen Ampulle thermolysiert. Das Produktgemisch wird chromatographisch von nicht umgesetztem **4a** an Florisil [Säulenlänge: 29 cm; Laufmittel: Dichlormethan/Hexan/Essigester (10:12:1)] abgetrennt. – Ausb. 260 mg (79%) **3a** + **3b**; ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmtes Verhältnis **3a:3b** = 72:28. – **3a** und **3b** lassen sich mit Hilfe der HPLC trennen [Säule: 25 cm, Polygosil 7 µm (Macherey-Nagel); Laufmittel: s. o.; 1. Fraktion: **3b**; 2. Fraktion: **3a**].

3a: Schmp. 113.5°C. – IR (KBr): ν = 2245 cm⁻¹ (C≡N). – ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 2.38 (m, 1H, 4b-H, J_{4a,4b} = 18.8 Hz, J_{4b,3} = 4.5 Hz), 2.79 (m, 1H, 4a-H, J_{4a,3} = 2.3 Hz), 3.48 (d, 1H, 7-H, J_{6,7} = 3.4 Hz), 3.62 (dd, 1H, 6-H, J_{5,6} = 8.0 Hz), 4.73 (d, 1H, 1-H, J_{1,2} = 4.5 Hz), 4.95 (dd, 1H, 5-H, J_{5,4a} = 4.9 Hz), 5.85 (m, 1H, 3-H, J_{2,3} = 9.9 Hz, J_{1,3} = 1.5 Hz), 5.97 (m, 1H, 2-H, J_{4b,2} = 1.7 Hz). – Die Zuordnung der Signale sowie die Bestimmung der Kopplungskonstanten erfolgte durch Doppelresonanzexperimente. – ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 33.26 (CH₂, C-4); 38.58, 43.55 (CH, C-6,7); 73.79, 78.76 (CH, C-1,5); 115.94, 118.51 (C, C≡N); 125.32, 127.25 (CH, C-2,3).

C₉H₈N₂O Ber. 160.0638 Gef. 160.0631 (MS)

3b: Schmp. 107°C. – IR (KBr): ν = 2250 cm⁻¹ (C≡N). – ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 2.04 (m, 1H, 4b-H, J_{4a,4b} = 18.5 Hz, J_{4b,3} = 4.5 Hz), 2.84 (m, 1H, 4a-H, J_{4a,3} = J_{4a,2} = 2.4 Hz), 3.28 (dd, 1H, 6-H, J_{5,6} = 1.9 Hz), 3.40 (dd, 1H, 7-H, J_{6,7} = 7.5 Hz), 4.79 (t, 1H, 1-H, J_{1,7} = 5.6 Hz, J_{1,2} = 4.5 Hz), 4.87 (br. d, 1H, 5-H, J_{4a,5} = 4.8 Hz), 5.86 (m, 1H, 3-H, J_{3,5} = 1.5 Hz), 6.06 (m, 1H, 2-H, J_{2,3} = 10 Hz). – ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 29.45 (CH₂, C-4); 37.89, 42.84 (CH, C-6,7); 75.28, 76.33 (CH, C-1,5); 117.49, 188.44 (C, C≡N); 125.64, 127.5 (CH, C-2,3).

C₉H₈N₂O Ber. 160.0638 Gef. 160.0642 (MS)

8-Oxabicyclo[3.2.1]oct-2-en-endo-6,exo-7- und -endo-6,endo-7-dicarbonitril (3c und 3d): Eine Lösung von 89 mg (1.1 mmol) **1** und 85 mg (1.1 mmol) **4b** in 2 ml Acetonitril wird bei 110°C 44.5 h, wie

beschrieben, thermolysiert und chromatographisch aufgearbeitet. – Ausb. 110 mg (63%) **3c** + **3d**; **3c:3d** = 57:43. – **3c** und **3d** sind mit Hilfe der HPLC trennbar [die gleiche Säule wie bei **3a** und **3b**, Laufmittel: Dichlormethan/Hexan/Essigester/2-Propanol (10:12:0.8:0.02); 1. Fraktion: **3c**; 2. Fraktion: **3d** (91% neben 9% **3c**)].

3c: Schmp. 129.5°C. – IR (KBr): ν = 2250 cm⁻¹ (C≡N). – ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.98 (m, 1H, 4b-H, J_{4a,4b} = 18.6 Hz, J_{4b,2} = 1.5 Hz), 2.83 (m, 1H, 4a-H, J_{4a,3} = 2.3 Hz), 3.39 (dd, 1H, 6-H, J_{5,6} = 2.4 Hz), 3.61 (d, 1H, 7-H, J_{6,7} = 8.4 Hz), 4.85 (d, 1H, 1-H, J_{1,2} = 4.2 Hz), 4.96 (dd, 1H, 5-H, J_{5,4a} = 4.5 Hz), 5.75 (m, 1H, 3-H, J_{3,4b} = 4.6 Hz), 5.92 (m, 1H, 2-H, J_{2,3} = 10 Hz, J_{2,4a} = 1.5 Hz). – Die Zuordnung von 1- und 5-H wurde mit Hilfe eines Doppelresonanzexperiments vorgenommen. – ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 33.22 (CH₂, C-4); 38.30, 43.21 (CH, C-6,7); 76.61, 78.38 (CH, C-1,5); 116.70, 117.27 (C, C≡N); 124.91, 127.79 (CH, C-2,3).

C₉H₈N₂O Ber. 160.0638 Gef. 160.0632 (MS)

3d: 91%, kristallin. – ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 2.49 (m, 1H, 4b-H, J_{4a,4b} = 18.8 Hz, J_{4b,3} = 4.3 Hz), 2.83 (m, 1H, 4a-H, J_{2,4a} = 2.2 Hz), 3.50 (dd, 1H, 7-H, J_{6,7} = 10.9 Hz, J_{1,7} = 6 Hz), 3.71 (dd, 1H, 6-H, J_{5,6} = 7.5 Hz), 4.73 (dd, 1H, 1-H, J_{1,2} = 5.5 Hz), 4.87 (dd, 1H, 5-H, J_{4a,5} = 4.2 Hz), 5.98 (m, 1H, 3-H, J_{3,5} = J_{3,4a} = 2.2 Hz), 6.08 (m, 1H, 2-H, J_{2,4b} = 2 Hz, J_{2,3} = 9.8 Hz). – ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 28.93 (CH₂, C-4); 36.20, 41.36 (CH, C-6,7); 73.35, 75.42 (CH, C-1,5); 115.14, 116.45 (C, C≡N); 126.36, 127.20 (CH, C-2,3).

5-Oxabicyclo[3.2.1]oct-2-en-6,6,7,7-tetracyanonitril (3e): Zu einer Lösung von 36 mg (0.30 mmol) frisch sublimiertem Tetracyanonitril (**4c**) in 4.0 ml Benzol tropft man bei Raumtemp. 20 mg (0.25 mmol) **1** in 0.5 ml Benzol. Während des Zutropfens tritt eine Farbänderung von Gelb nach Rot auf, die nach wenigen min wieder verschwindet. Innerhalb 1 h fällt das Addukt **3e** nahezu quantitativ aus. – Ausb. nach Kristallisation aus Chloroform/Aceton 40 mg (77%). Die spektralen Daten stimmen mit den in der Literatur¹¹ angegebenen überein.

N-Phenyl-8-oxabicyclo[3.2.1]oct-2-en-endo-6,exo-7- und -endo-6,endo-7-dicarboximid (3f und 3g): Eine Lösung von 0.7 g (8.5 mmol) **1** und 1.5 g (8.6 mmol) *N*-Phenylmaleimid (**4d**) in 5 ml Aceton wird 24 h bei 90°C in einer evakuierten, abgeschmolzenen Ampulle thermolysiert. Das überschüssige **4d** wird chromatographisch an Kieselgel mit Dichlormethan/Essigester (50:1) abgetrennt. – Ausb. 1.8 g (83%) **3f** + **3g**; **3f:3g** = 60:40 (¹H-NMR-spektroskopisch). – **3f** und **3g** sind mit Hilfe der Mitteldruckchromatographie trennbar [Säule: 31 cm, Kieselgel 40–70 µm (Merck), Laufmittel: s. o., Durchflußgeschwindigkeit: 10 ml/min].

3f: Schmp. 178°C. – IR (KBr): ν = 1780 cm⁻¹, 1720 (C=O), 1600, 1500 (C=C, arom.). – ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.99 (m, 1H, 4b-H, J_{4b,3} = 4 Hz, J_{4b,2} = 2 Hz), 2.76 (m, 1H, 4a-H, J_{4a,b} = 18.7 Hz, J_{4a,5} = 5.6 Hz, J_{4a,3} = 3 Hz), 3.28 (d, 1H, 7-H), 3.56 (d, 1H, 6-H, J_{7,6} = 7.3 Hz), 4.83 (m, 2H, 1-, 5-H, J_{1,2} = 4.4 Hz), 5.65 (m, 1H, 3-H, J_{1,3} = 1.5 Hz), 6.03 (m, 1H, 2-H, J_{2,3} = 9.8 Hz), 7.24–7.45 (m, 5H, Ph). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃): δ = 32.29 (t, C-4, J_{C,H} = 129 Hz); 51.25, 55.76 (d, C-7,6, J_{C,H} = 141 Hz), 75.29, 78.24 (d, C-1,5, J_{C,H} = 153 Hz); 123.85, 126.46 (d, C-2,3, J_{C,H} = 165 Hz); 128.81, 129.17, 130.18 (d, CH, Phenyl, J_{C,H} = 162 Hz); 131.70 (s, N–C); 175.82, 177.21 (s, C=O).

C₁₅H₁₃NO₃ Ber. 255.0895 Gef. 255.0895 (MS)

3g: Schmp. 180°C. – IR (KBr): ν = 1770 cm⁻¹, 1720 (C=O), 1600, 1500 (C=C, arom.). – ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ =

2.36 (m, 1H, 4b-H, $J_{4b,3} = 3.9$ Hz, $J_{4b,2} < 2$ Hz), 2.73 (m, 1H, 4a-H, $J_{4a,4b} = 18.0$ Hz), 3.86 (m, 2H, 7-,6-H, $J_{1,7} = 5.6$ Hz), 4.86 (m, 2H, 1-,5-H, $J_{1,2} = 4.1$ Hz, $J_{5,4a} = 5.5$ Hz, $J_{5,6} = 4.2$ Hz), 5.82 (m, 1H, 3-H, $J_{4a,3} = 2$ Hz), 5.94 (m, 1H, 2-H, $J_{2,3} = 9.9$ Hz, $J_{2,4a} = 2$ Hz), 7.14–7.47 (m, 5H, Ph). – Die Zuordnung in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **3f** und **3g** erfolgte mit Hilfe von Doppelresonanzexperimenten.

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{NO}_3$ Ber. 255.0895 Gef. 255.0878 (MS)

Kinetische Analyse der Addition von Fumaronitril (**4a**) an **1**

a) Bei Normaldruck: Eine Lösung von frisch destilliertem **1** und frisch sublimiertem **4a** in Aceton mit Tetrahydropyran (THP) als innerem Standard wird in den in Tab. 2 angegebenen Konzentrationen und Zeiten bei $70.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ jeweils in einem abgeschmolzenen Schmelzpunktröhrchen im Heißluftthermostaten thermolysiert. Der Umsatz von **1** wird jeweils gaschromatographisch gegen den inneren Standard THP verfolgt. Die Konzentration [**4a**] bleibt jeweils innerhalb der Meßgenauigkeit der GC-Analyse konstant (GC-Glaskapillarsäule: 41 m, Siliconöl OV 101, 25°C ; Trägergas: N_2 ; Retentionszeiten [s]: **1** 285, THP 320, **4a** 450). In einem Blindversuch wurde festgestellt, daß **1** unter den Thermolysebedingungen stabil ist.

Tab. 2. Thermolyse von **1** ($[\text{1}]_0 = 0.056$ mol/l) und **4a** in Aceton bei $70.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ und 1 bar

t [min]	$[\text{1}]_t$ [%]			
0	100.0	100.0	100.0	100.0
1680	93.3	89.5	85.1	75.2
4372	83.2	73.0	68.2	50.0
10080	70.6	52.9	38.4	22.3
$[\text{4a}]_0$ [mol/l]	0.60	1.19	1.74	2.38
$k_{\text{obs}} \cdot 10^6$ [s^{-1}] ^{a)}	0.571 ± 0.061	1.05 ± 0.05	1.58 ± 0.04	2.46 ± 0.06
R	0.995	0.998	0.999	0.999

$$^a) k_{\text{obs}} = 1/t \cdot \ln([\text{1}]_0/[\text{1}]_t)$$

$$k_2 = k_{\text{obs}}/[\text{4a}]_0 = (1.06 \pm 0.10) \cdot 10^{-6} \text{ [l/mol} \cdot \text{s]}$$

b) Bei verschiedenen Drücken im Autoklaven: Eine Lösung von **1** und **4a** in $[\text{D}_6]$ Aceton wird in abgeschmolzenen PTFE-Schrumpfschläuchen (Angst und Pfister GmbH) im Autoklaven bei den in Tab. 3 angegebenen Drücken, Konzentrationen und Zeiten thermolysiert. Die Produktanalyse erfolgt bei den Thermolysen bei 0.25, 4.83 und 7.08 kbar jeweils $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch durch Integration der getrennten Signale von **1**, **3a** und **3b**, bei der Thermolyse bei 6.8 kbar wiederum gaschromatographisch in der beschriebenen Weise. Die in Tab. 3 und 4 angegebenen Standardfehler bei $[\text{1}]_t$ wurden durch mindestens drei Messungen ermittelt. Die angegebenen Thermolysezeiten sind um die Aufheizperiode (durch Bestimmung des Umsatzes in dieser Periode) korrigiert worden.

Kinetische Analyse der Addition von *N*-Phenylmaleimid (**4d**) an **1**: Eine Lösung von **1** und **4d** in Aceton wird wie beschrieben bei verschiedenen Drücken thermolysiert (Tab. 4). Die Produktzusammensetzung wird jeweils $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch analysiert.

Addition von Fumaronitril (**4a**) an optisch aktives Homofuran (**-**)-**1**

a) Eine Lösung von 50 mg (0.61 mmol) (**-**)-**1** ($[\alpha]_{365}^{20} = -127.8$, $c = 0.218$, Ethanol, $ee = 21.4\%$ ($^1\text{H-NMR}$)) und 311 mg (4.0 mmol) **4a** in 1 ml $[\text{D}_6]$ Aceton wird 305 min bei 7 kbar und 71°C thermolysiert. Das Verhältnis der Produkte **1**:(**3a** + **3b**) wird zu

Tab. 3. Thermolyse von **1** und **4a** in $[\text{D}_6]$ Aceton bzw. Aceton bei $70.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ und verschiedenen Drücken.

	$[\text{4a}]_0$ [mol/l]	$[\text{1}]_t$ [%]	$k_{\text{obs}} \cdot 10^5$ [s^{-1}]	
a)	1.02	90.7 ± 2.3	0.071 ± 0.018	
	1.50	84.7 ± 2.7	0.121 ± 0.023	
	2.00	75.4 ± 0.6	0.205 ± 0.006	
	2.58	71.6 ± 1.6	0.243 ± 0.017	
b)	0.25	96.2 ± 0.4	0.132 ± 0.015	
	0.51	91.1 ± 1.0	0.315 ± 0.038	
	1.00	81.6 ± 2.7	0.686 ± 0.108	
	1.55	67.5 ± 1.1	1.33 ± 0.06	
	2.06	60.9 ± 0.7	1.67 ± 0.04	
	2.65	52.8 ± 1.0	2.16 ± 0.07	
c)	0.26	86.5 ± 0.6	0.264 ± 0.012	
	0.51	72.0 ± 1.3	0.579 ± 0.033	
	0.99	55.8 ± 0.6	1.06 ± 0.02	
	1.49	40.0 ± 1.1	1.67 ± 0.5	
	2.00	30.8 ± 1.6	2.14 ± 0.09	
	3.00	30.7 ± 0.6	2.15 ± 0.04	
	3.99	27.7 ± 1.5	2.33 ± 0.10	
d)	0.13	87.6 ± 2.6	0.243 ± 0.055	
	0.24	82.8 ± 2.4	0.346 ± 0.053	
	0.53	69.1 ± 2.0	0.677 ± 0.054	
	1.01	45.8 ± 0.8	1.43 ± 0.03	
	1.49	36.8 ± 3.1	1.83 ± 0.15	
	2.02	29.3 ± 1.2	2.25 ± 0.10	
	3.01	30.4 ± 0.8	2.18 ± 0.05	
	4.03	31.8 ± 0.5	2.10 ± 0.03	
	$[\text{1}]_0$ [mol/l]	t [s]	p [kbar]	$k_2 \cdot 10^6$ [l/mol \cdot s] [*]
a)	0.098	137600	0.25	1.14 ± 0.14
b)	0.098	29630	4.83	8.68 ± 0.30
c)	0.154	55010	7.08	11.0 ± 0.7
d)	0.056	54592	6.80	10.9 ± 0.3

* Für die Berechnung von k_2 wurden nur die Werte unterhalb der Sättigungskonzentration von **4a** verwendet.

58.5:41.5 ($^1\text{H-NMR}$) bzw. 60.4:39.6 (GC) ermittelt. **1** und $[\text{D}_6]$ -Aceton werden i. Wasserstrahlvak. in eine auf -80°C gekühlte Falle destilliert und gaschromatographisch [Säule: 3 m, Apiezon, 20% auf Chromosorb P, 60/80 mesh (Merck), 25°C] voneinander getrennt. Von dem isolierten (**-**)-**1** wird die spezifische Rotation ermittelt: $[\alpha]_{365}^{20} = -64.9$ ($c = 0.859$, Ethanol). Aus dem Destillationsrückstand wird das überschüssige **4a** destillativ i. Vak. (0.01 Torr) bei Raumtemp. und mit Hilfe der HPLC das Addukt **3a** abgetrennt, das sich als optisch aktiv erwies; (**-**)-**3a**: $[\alpha]_{365}^{20} = -15.9$ ($c = 0.875$, Ethanol). Der Enantiomerenüberschuß wurde $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch (400 MHz, C_6D_6) in Gegenwart von $\text{Eu}(\text{hfc})_3$ zu $ee = 14 \pm 2\%$ ermittelt (Aufspaltung von 2-, 3-, 4-, 5- und 7-H).

b) Um den Einfluß von **4a** auf die Racemisierungsgeschwindigkeit von (**-**)-**1** zu ermitteln, wird im selben Autoklaven eine Probe von 26 mg (0.32 mmol) (**-**)-**1** ($[\alpha]_{365}^{20} = -73.8$, $c = 0.189$, Ethanol) und 155.2 mg (2.0 mmol) **4a** in 0.5 ml Aceton sowie eine zweite Probe von 15 mg (**-**)-**1** in 0.5 ml Aceton (ohne Zusatz von **4a**) 305 min bei 71°C und 7 kbar thermolysiert. Aus beiden Proben wird das nicht umgesetzte (**-**)-**1** wie unter a) beschrieben isoliert und die spezifische Rotation von (**-**)-**1** bestimmt: **1**) Probe in Gegenwart von **4a**: (**-**)-**1**, $[\alpha]_{365}^{20} = -33.7$ ($c = 0.303$, Ethanol); **2**)

Tab. 4. Thermolyse von **1** ($[1]_0 = 0.100$ mol/l) und **4d** in $[D_6]$ -Aceton bei $70.0 \pm 0.2^\circ\text{C}$

	[4d] [mol/l]	[1] _t [3]	$k_{\text{obs}} \cdot 10^5$ [s ⁻¹]
a)	0.50	95.6 ± 0.1	0.061 ± 0.001
	1.01	88.4 ± 0.1	0.166 ± 0.001
	1.26	86.8 ± 0.2	0.190 ± 0.004
	2.01	76.4 ± 0.3	0.362 ± 0.004
	2.50	73.6 ± 1.3	0.411 ± 0.023
b)	0.16	95.4 ± 0.1	0.151 ± 0.002
	0.31	89.5 ± 0.6	0.353 ± 0.020
	0.63	77.9 ± 1.3	0.794 ± 0.051
	1.21	62.5 ± 0.9	1.50 ± 0.05
	1.95	60.4 ± 0.9	1.60 ± 0.05
	2.41	61.6 ± 0.8	1.54 ± 0.04
c)	0.13	92.6 ± 0.2	0.244 ± 0.008
	0.25	83.1 ± 0.2	0.591 ± 0.008
	0.50	68.3 ± 0.4	1.22 ± 0.02
	1.00	61.0 ± 0.2	1.58 ± 0.01
	1.49	59.0 ± 0.1	1.68 ± 0.01
	1.94	58.4 ± 0.1	1.71 ± 0.01
	2.41	58.3 ± 0.6	1.72 ± 0.04
	t [s]	p [kbar]	$k_2 \cdot 10^6$ [l/mol · s]
a)	74635	0.005	1.81 ± 0.12
b)	31435	4.82	12.9 ± 0.3
c)	31435	6.98	25.8 ± 0.7

*) Für die Berechnung von k_2 wurden nur die Werte unterhalb der Sättigungskonzentration von **4d** verwendet.

Probe ohne Zusatz von **4a**: (-)-**1**, $[\alpha]_{365}^{20} = -31.2$ ($c = 0.231$, Ethanol).

*exo- und endo-6-Methyl-2-oxabicyclo[3.1.0]hex-3-en (6-Methylhomofuran) [exo-(6-CH₃)-1] und endo-6-(CH₃)-1*⁷⁾: Zu einer gerührten Mischung von 3 g i. Ölpumpenvak. bei 100°C getrocknetem Kupfer(I)-chlorid in 120 ml wasserfreiem Furan tropft man bei -5°C unter Argon innerhalb von 5 h aus einem gekühlten Tropftrichter 350 ml einer Diazoethan/Furan-Lösung, die nach Lit.¹⁵⁾ aus 48 g (0.28 mol) 4-Methyl-4-(N-nitrosoethylamino)-2-pentanon mit Furan anstelle von Ether dargestellt wurde. Weitere 3 g Kupfer(I)-chlorid werden in kleinen Portionen währenddessen zugefügt. Die N₂-Entwicklung wird mit Hilfe eines Blasenjäblers überprüft. Nach 1stdg. Nachrühren werden Kupfer(I)-chlorid und gebildetes Kupfer abfiltriert. Das Filtrat enthält laut GC (Glaskapillarsäule: 42 m, Marlophen, 25°C) zwei Hauptprodukte, *exo*-(6-CH₃)-1 (Retentionszeit: 499 s) und *endo*-(6-CH₃)-1 (562 s) im Verhältnis 12:88, sowie zwei Nebenprodukte, 3-Methyl-2-butanon (400 s) und Mesityloxid (945 s). Nach mehrfacher Extraktion mit Wasser und Trocknen mit Na₂SO₄ wird die furanische Lösung bei 80°C bis zur Gleichgewichtseinstellung von 60% *exo*-(6-CH₃)-1 und 40% *endo*-(6-CH₃)-1 thermolysiert. Nach Destillation des Furans wird der Rückstand (1.9 g) gaschromatographisch getrennt [Säule: 3 m, Siliconöl DC 200, 20% auf Chromosorb P, 60/80 mesh (Merck), 50°C; *exo*-(6-CH₃)-1: 40 min, *endo*-(6-CH₃)-1: 48 min].

exo-[6-CH₃]-1: IR (Film): $\nu = 3050-2860$ cm⁻¹ (C-H), 1590 (C=C), 1150, 1070, 1025 (C-O). - ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.25$ (aufgesp. q, 1H, 6-H, $J(6,6\text{-CH}_3) = 6$ Hz, $J_{1,6} = 1$ Hz), 0.96 (d, 3H, 6-CH₃), 1.78 (quint, 1H, 5-H, $J_{4,5} = J_{5,6} = 2.6$ Hz, $J_{1,5} = 6$ Hz), 4.12 (dt, 1H, 1-H, $J_{1,3} < 1$ Hz), 5.30 (t, 1H, 4-H, $J_{3,4} =$

2.6 Hz), 6.20 (d, 1H, 3-H). - MS (70 eV): m/z (%) = 96 (8) [M⁺], 81 (100) [M⁺ - CH₃].

endo-[6-CH₃]-1: IR (Film): $\nu = 3100-2880$ cm⁻¹ (C-H), 1590 (C=C), 1190, 1150, 1100, 1070, 1020 (C-O). - ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.62$ (m, 1H, 6-H), 0.75 (d, 3H, 6-CH₃, $J(6,6\text{-CH}_3) = 6.2$ Hz), 2.18 (sept, 1H, 5-H, $J_{5,6} = 8.5$ Hz), 4.40 (t, 1H, 1-H, $J_{1,5} = J_{1,6} = 5.5$ Hz), 5.02 (t, 1H, 4-H, $J_{4,5} = 2.8$ Hz), 6.26 (d, 1H, 3-H, $J_{3,4} = 2.8$ Hz). - MS (70 eV): m/z (%) = 96 (12) [M⁺], 81 (100) [M⁺ - CH₃].

endo- und exo-4-Methyl-8-oxabicyclo[3.2.1]oct-2-en-6,6,7,7-tetracarbonitril (endo- und exo-[4-CH₃]-3e): Zu einer Lösung von 29 mg (0.23 mmol) Tetracyanethylen (**4c**) in 3.5 ml Benzol gibt man 30 mg (0.31 mmol) eines Gemischs von *exo*- und *endo*-[6-CH₃]-1 im Verhältnis 9:1 bzw. reines *endo*-[6-CH₃]-1. In beiden Fällen beobachtet man bei der Zugabe eine Farbänderung der Lösung von Gelb nach Rot, die nach wenigen Minuten wieder verschwindet. Das Lösungsmittel und das überschüssige 6-Methylhomofuran werden jeweils bei Raumtemp. i. Wasserstrahlvak. in eine gekühlte Falle destilliert. Laut GC ist das abdestillierte 6-Methylhomofuran in seiner Epimerenreinheit jeweils unverändert. Der Rückstand besteht im ersten Fall aus einem (9:1)-Gemisch der Addukte *endo*-[4-CH₃]-3e und *exo*-[4-CH₃]-3e und im zweiten Fall nur aus *exo*-[4-CH₃]-3e.

exo-[4-CH₃]-3e: Schmp. 180°C (Zers.). - IR (KBr): $\nu = 2260$ cm⁻¹, 2200 (C≡N). - ¹H-NMR (400 MHz, [D₆]Aceton): $\delta = 1.32$ (d, 3H, 4-CH₃, $J(4b, CH_3) = 7.0$ Hz), 2.98 (m, 1H, 4b-H), 5.40 (br. s, 1H, 5-H), 5.71 (d, 1-H, 1H, $J_{1,2} = 4.0$ Hz, $J_{1,3} < 1$ Hz), 6.15 (ddd, 1H, 2-H, $J_{2,4b} = 1$ Hz), 6.18 (dd, 1H, 3-H, $J_{3,4b} = 3.8$ Hz, $J_{2,3} = 10.0$ Hz, $J_{3,5} = 1.5$ Hz).

C₁₂H₈N₄O Ber. 224.0698 Gef. 224.0702 (MS)

endo-[4-CH₃]-3e: ¹H-NMR (400 MHz, [D₆]Aceton): $\delta = 1.50$ (d, 3H, 4-CH₃, $J(4a, CH_3) = 8$ Hz), 3.49 (m, 1H, 4a-H, $J_{3,4a} = 2$ Hz, $J_{2,4a} = 1$ Hz), 5.53 (dd, 1H, 5-H, $J_{5,4a} = 4.2$ Hz), 5.74 (dd, 1H, 1-H, $J_{1,2} = 3.5$ Hz, $J_{1,3} = 1$ Hz), 6.10 (m, 1H, 3-H, $J_{2,3} = 10$ Hz), 6.12 (m, 1H, 2-H). - Die Zuordnung in den ¹H-NMR-Spektren von *exo*- und *endo*-[4-CH₃]-1 wurde durch Doppelresonanzexperimente gesichert.

Addition von Fumaronitril (4a) an exo- und endo-6-Methylhomofuran (exo- und endo-[6-CH₃]-1)

a) Die Lösung von 260 mg *exo*-[6-CH₃]-1 (2.7 mmol) und 319 mg (4.1 mmol) **4a** in 2 ml [D₆]Aceton wird 68 h bei 70°C und 7 kbar thermolysiert. Die Reaktionsmischung enthält laut ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz) *exo*-[6-CH₃]-1, *endo*-[6-CH₃]-1, *exo*-[4-CH₃]-3a, *exo*-[4-CH₃]-3b, *endo*-[4-CH₃]-3a und *endo*-[4-CH₃]-3b im Verhältnis (8:2:39:19:20:13). Nach Abdestillieren von Lösungsmittel und Methylhomofuran bleibt ein zäher Rückstand (570 mg), aus dem das überschüssige **4a** bei Raumtemp. i. Vak. (0.01 Torr) abgezogen wird. Das gaschromatographisch ermittelte Verhältnis von *exo*-[6-CH₃]-1 und *endo*-[6-CH₃]-1 im ersten Destillat beträgt 78.6:21.4. Die Addukte im Rückstand sind partiell trennbar mit Hilfe der HPLC [Säule: 25 cm, Kieselgel Zorbax, 7 µm (DuPont); Laufmittel: Hexan/Chloroform/Essigester (8:6:1)]: 1. Fraktion: 70% *exo*-[4-CH₃]-3b + 30% *endo*-[4-CH₃]-3b, 2. Fraktion: *exo*-[4-CH₃]-3a, 3. Fraktion: 25% *exo*-[4-CH₃]-3a + 75% *endo*-[4-CH₃]-3a. Die Reindarstellung von *exo*-[4-CH₃]-3b gelingt durch Thermolyse der entsprechenden Lösung von *endo*-[6-CH₃]-1 und *exo*-[6-CH₃]-1 (im Verhältnis 9:1) sowie **4a** bei 70°C, Normaldruck und 111 h. Die Reaktionsmischung enthält *exo*-[6-CH₃]-1, *endo*-[6-CH₃]-1, *exo*-[4-CH₃]-3a, *exo*-[4-CH₃]-3b sowie (*endo*-[4-CH₃]-3a + *endo*-[4-CH₃]-3b) im Verhältnis 4:2:70:19:5. Die Trennung der Addukte erfolgte wiederum mit Hilfe der HPLC.

exo-[4-CH₃]-**3a**: Schmp. 128 °C. – IR (KBr): $\nu = 2250 \text{ cm}^{-1}$ (C \equiv N). – ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.22$ (d, 3H, 4-CH₃, $J(\text{CH}_3, 4\text{b}) = 7.1 \text{ Hz}$), 2.51 (m, 1H, 4b-H, $J_{3,4\text{b}} = 4.3 \text{ Hz}$), 3.41 (d, 1H, 7-H, $J_{6,7} = 3 \text{ Hz}$), 3.61 (dd, 1H, 6-H, $J_{6,5} = 7.8 \text{ Hz}$), 4.60 (dd, 1H, 5-H, $J_{5,4\text{b}} = 1.2 \text{ Hz}$), 4.73 (d, 1H, 1-H, $J_{1,2} = 4.3 \text{ Hz}$), 5.78 (ddd, 1H, 3-H, $J_{3,5} = 1.8 \text{ Hz}$), 5.90 (ddd, 1H, 2-H, $J_{2,3} = 9.8 \text{ Hz}$, $J_{2,4\text{b}} = 1.6 \text{ Hz}$).

C₁₀H₁₀N₂O Ber. 174.0793 Gef. 174.0793 (MS)

exo-[4-CH₃]-**3b**: IR (KBr): $\nu = 2260 \text{ cm}^{-1}$ (C \equiv N). – ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.20$ (d, 3H, 4-CH₃, $J(\text{CH}_3, 4\text{b}) = 7.1 \text{ Hz}$), 2.13 (m, 1H, 4b-H, $J_{3,4\text{b}} = 4.3 \text{ Hz}$), 3.20 (dd, 1H, 6-H, $J_{6,5} = 2 \text{ Hz}$), 3.36 (dd, 1H, 7-H, $J_{6,7} = 7.5 \text{ Hz}$), 4.53 (br. s, 1H, 5-H, $J_{5,4\text{b}} = 2.0 \text{ Hz}$), 4.75 (dd, 1H, 1-H, $J_{1,2} = 4.3 \text{ Hz}$, $J_{1,7} = 5.8 \text{ Hz}$), 5.78 (ddd, 1H, 3-H, $J_{3,5} = 1.8 \text{ Hz}$), 6.00 (ddd, 1H, 2-H, $J_{2,3} = 9.8 \text{ Hz}$, $J_{2,4\text{b}} = 1.8 \text{ Hz}$).

C₁₀H₁₀N₂O Ber. 174.0793 Gef. 174.0791 (MS)

endo-[4-CH₃]-**3a**: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.31$ (d, 3H, CH₃, $J(\text{CH}_3, 4\text{a}) = 7.8 \text{ Hz}$), 3.20 (m, 1H, 4a-H, $J_{4\text{a},5} = 4.2 \text{ Hz}$), 3.47 (d, 1H, 7-H, $J_{6,7} = 3 \text{ Hz}$), 3.55 (dd, 1H, 6-H, $J_{6,5} = 7.8 \text{ Hz}$), 4.68 (ddd, 1H, 5-H, $J_{3,5} = 1.8 \text{ Hz}$), 4.76 (d, 1H, 1-H, $J_{1,2} = 3.8 \text{ Hz}$), 5.74 (dt, 1H, 3-H, $J_{2,3} = 9.8 \text{ Hz}$, $J_{3,4\text{a}} = 2 \text{ Hz}$), 5.83 (dt, 1H, 2-H, $J_{2,4\text{a}} = 3 \text{ Hz}$).

endo-[4-CH₃]-**3b**: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.03$ (d, 3H, CH₃, $J(\text{CH}_3, 4\text{a}) = 7.5 \text{ Hz}$), 3.02 (m, 1H, 4a-H, $J_{3,4\text{a}} = 1.8 \text{ Hz}$), 3.35 (dd, 1H, 7-H, $J_{1,7} = 5.8 \text{ Hz}$), 3.41 (dd, 1H, 6-H, $J_{6,7} = 7.5 \text{ Hz}$), 4.62 (quint, 1H, 5-H, $J_{5,6} = 2 \text{ Hz}$, $J_{5,4\text{a}} = 4.5 \text{ Hz}$), 4.75 (dd, 1H, 1-H, $J_{1,2} = 4.0 \text{ Hz}$), 5.65 (dt, 1H, 3-H, $J_{2,3} = 10.0 \text{ Hz}$, $J_{3,5} = 1.8 \text{ Hz}$), 5.92 (ddd, 1H, 2-H, $J_{2,4\text{a}} = 2.3 \text{ Hz}$).

b) Zur Bestimmung der in Tab. 1 angegebenen Produktverhältnisse werden fünf Lösungen in [D₆]Aceton [1. 0.220 mol/l *exo*- + *endo*-[6-CH₃]-**1** (99.8:0.2) ohne **4a**; 2. mit 3.5 mol/l **4a**; 3. 0.220 mol/l *exo*- + *endo*-[6-CH₃]-**1** (0.6:99.4) ohne **4a**; 4. mit 3.5 mol/l **4a**; 5. 0.220 mol/l *exo*- + *endo*-[6-CH₃]-**1** (40.7:59.3) mit 3.5 mol/l **4a**] bei 7 kbar, 70 °C und 29500 s in demselben Autoklaven thermolysiert und anschließend ¹H-NMR-spektroskopisch (400 MHz) analysiert; außerdem wird das Verhältnis *exo*-[6-CH₃]-**1**:*endo*-[6-CH₃]-**1** gaschromatographisch bestimmt.

Addition von *N*-Phenylmaleimid (**4d**) an *exo*- und *endo*-[6-CH₃]-**1**

a) Eine Lösung von 10 mg (0.1 mmol) *exo*- und *endo*-[6-CH₃]-**1** im Verhältnis 68:32 und 131 mg (0.8 mmol) **4d** in 0.5 ml [D₆]Aceton werden 36.5 h bei 100 °C und Normaldruck erhitzt. ¹H-NMR-spektroskopisch wird der Umsatz an *exo*- und *endo*-[6-CH₃]-**1** zu 100% und das Verhältnis der Addukte *exo*-[4-CH₃]-**3f**, *exo*-[4-CH₃]-**3g**, (*endo*-[4-CH₃]-**3f** + *endo*-[4-CH₃]-**3g**) zu 50:40:10 ermittelt. Das Gemisch läßt sich mit Hilfe der HPLC [Säule: 25 cm, Zorbax, 7 μm (DuPont); Laufmittel: Dichlormethan/Essigester (19:1)] in zwei Fraktionen trennen, von denen die 1. Fraktion *exo*- und *endo*-[4-CH₃]-**3f** und die zweite *exo*- und *endo*-[4-CH₃]-**3g** enthält. Die Hauptprodukte *exo*-[4-CH₃]-**3f** und -**3g** werden ¹H-NMR-spektroskopisch identifiziert. Die Nebenprodukte wurden mit Hilfe der im Gemischspektrum getrennten, charakteristischen Signale zugeordnet.

exo-[4-CH₃]-**3f**: ¹H-NMR (400 MHz, [D₆]Aceton): $\delta = 1.18$ (d, 3H, CH₃, $J(\text{CH}_3, 4\text{b}) = 7 \text{ Hz}$), 2.18 (m, 1H, 4b-H, $J_{2,4\text{b}} = 1.5 \text{ Hz}$), 3.40 (d, 1H, 7-H), 3.62 (d, 1H, 6-H, $J_{6,7} = 7.2 \text{ Hz}$), 4.43 (br. s, 1H, 5-H), 4.72 (d, 1H, 1-H, $J_{1,2} = 4.2 \text{ Hz}$), 5.62 (ddd, 1H, 3-H, $J_{3,4\text{b}} = 4 \text{ Hz}$, $J_{3,5} = 1.5 \text{ Hz}$), 6.06 (ddd, 1H, 2-H, $J_{2,3} = 9.8 \text{ Hz}$), 7.18–7.48 (m, 5H, Ph).

exo-[4-CH₃]-**3g**: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.20$ (d, 3H, CH₃, $J(\text{CH}_3, 4\text{b}) = 7 \text{ Hz}$), 2.49 (m, 1H, 4b-H), 3.83 (dd, 1H, 7-H, $J_{6,7} = 9 \text{ Hz}$), 3.88 (dd, 1H, 6-H, $J_{5,6} = 8 \text{ Hz}$), 4.57 (dd, 1H, 5-H,

$J_{5,4\text{b}} = 1.3 \text{ Hz}$), 4.83 (dd, 1H, 1-H, $J_{1,7} = 7 \text{ Hz}$), 5.76 (ddd, 1H, 3-H, $J_{3,4\text{b}} = 4.0 \text{ Hz}$, $J_{3,5} = 1.5 \text{ Hz}$), 5.91 (ddd, 1H, 2-H, $J_{2,3} = 9.8 \text{ Hz}$, $J_{1,2} = 4.2 \text{ Hz}$, $J_{2,4\text{b}} = 1.5 \text{ Hz}$), 7.17–7.48 (m, 5H, Ph).

b) Lösungen von *exo*- und *endo*-[6-CH₃]-**1** (6 mg im Verhältnis 9:1 bzw. 5 mg im Verhältnis 1:9) und jeweils 200 mg **4d** in 0.5 ml [D₆]Aceton werden 10 h bei 70 °C und 7 kbar thermolysiert. Die ¹H-NMR-Analyse der Reaktionsmischung zeigt im ersten Fall die Bildung der vier möglichen Addukte *exo*-[4-CH₃]-**3f**, *exo*-[4-CH₃]-**3g**, *endo*-[4-CH₃]-**3f** und *endo*-[4-CH₃]-**3g** im Verhältnis 26:36:19:18 und im zweiten Fall nur die Bildung der beiden Addukte *exo*-[4-CH₃]-**3f** und *exo*-[4-CH₃]-**3g** im Verhältnis 38:62.

CAS-Registry-Nummern

(±)-**1**: 117065-55-1 / (±)-**1**: 96444-16-5 / (-)-**1**: 117065-56-2 / (±)-**1** (*endo*-R = Me): 117065-60-8 / (±)-**1** (*exo*-R = Me): 117065-61-9 / 2⁺ · H⁻: 289-66-7 / 2⁺ (R = Me) · H⁻: 91293-92-4 / (-)-**3**: 117065-62-0 / (±)-**3a**: 116996-94-2 / (±)-**3a** (*exo*-R = Me): 117024-09-6 / (±)-**3a** (*endo*-R = Me): 117066-48-5 / (±)-**3b**: 117141-75-0 / (±)-**3b** (*endo*-R = Me): 117066-49-6 / (±)-**3b** (*exo*-R = Me): 117066-47-4 / (±)-**3c**: 117065-57-3 / (±)-**3d**: 117065-58-4 / (±)-**3e**: 116996-95-3 / (±)-**3e** (*exo*-R = Me): 116996-99-7 / (±)-**3e** (*endo*-R = Me): 116996-98-6 / (±)-**3f**: 116996-96-4 / (±)-**3f** (*exo*-R = Me): 116997-00-3 / (±)-**3f** (*endo*-R = Me): 117065-64-2 / (±)-**3g**: 117065-59-5 / (±)-**3g** (*exo*-R = Me): 117065-63-1 / (±)-**3j** (*endo*-R = Me): 117065-65-3 / **4a**: 764-42-1 / **4b**: 928-53-0 / **4c**: 670-54-2 / **4d**: 941-69-5 / MeCHN₂: 1117-96-0 / AcPr: 563-80-4 / AcCH = CMe₂: 141-79-7 / AcCH₂C(Me)₂NH(CH₂)₂NO: 116996-97-5 / Furan: 110-00-9

¹¹ R. Herges, I. Ugi, *Angew. Chem.* **97** (1985) 596; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 594; *Chem. Ber.* **119** (1986) 829.

¹² S. Tanny, F. W. Fowler, *J. Org. Chem.* **39** (1974) 2715 und zit. Lit.

¹³ Sehr reaktive Cyclophile ergeben auch [$\pi^2 + \pi^2$]-Cycloaddukte; vgl. Lit.¹²⁾ sowie: W. Adam, A. Griesbeck, F.-G. Klärner, D. Schröder, *Angew. Chem.* **98** (1986) 1006; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 989.

¹⁴ F.-G. Klärner, D. Schröder, *Angew. Chem.* **99** (1987) 1295; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 1294.

¹⁵ Diese kinetische Methode wurde z. B. erfolgreich für den Nachweis der Cyclooctatetraen-Bicyclo[4.2.0]octatrien-Valenzisomerisierung angewendet; Übersicht: R. Huisgen, *Angew. Chem.* **82** (1970) 783; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **9** (1970) 751.

¹⁶ Die Berechnung, der Schema 2 zugrunde liegt, erfolgte nach Runge-Kutta K. J. Johnson, *Numerical Methods in Chemistry*, S. 343 ff. Marcel Dekker, Inc., New York 1980.

¹⁷ J. Wolfhugel, A. Maujean, J. Chuche, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 1635.

¹⁸ Die Bildung des bei der Umsetzung von *exo*-6-Ethoxycarbonyl-*N*-methoxycarbonylhomopyrrol mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester bei 170 °C erhaltenen *exo*-4-Ethoxycarbonyl-Cycloadduktes²⁾ läßt sich möglicherweise auch auf *exo*-*endo*-Isomerisierung und eine nachfolgende Cycloaddition an das *endo*-substituierte Homopyrrol zurückführen.

¹⁹ Die Aktivierungsvolumina von Diels-Alder-Reaktionen sind dagegen in der Größenordnung von -25 bis -45 cm³/mol; Übersicht: T. Asano, W. J. le Noble, *Chem. Rev.* **78** (1978) 407.

²⁰ W. R. Roth, M. Martin, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 4695; W. R. Roth, F.-G. Klärner, W. Grimme, H. G. Köser, R. Busch, B. Muskulus, R. Breuckmann, B. P. Scholz, H.-W. Lennartz, *Chem. Ber.* **116** (1983) 2717.

²¹ M. H. Chang, D. A. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 1131.

²² F. S. Collins, J. K. George, C. Trindle, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 3732.

²³ Eu(hfc)₃, Tris-[3-(heptafluorpropyl-hydroxymethylen)-d-camphorato]-europium: H. L. Goering, J. N. Eikenberry, G. S. Koerner, C. J. Latimer, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 1493.

²⁴ A. Mannschreck, A. Eiglsperger, G. Stühler, *Chem. Ber.* **115** (1982) 1568.

²⁵ E. C. G. Jones, J. Kenner, *J. Chem. Soc.* **1933**, 363; D. W. Adamson, J. Kenner, *J. Chem. Soc.* **1935**, 286; C. D. Gutsche, *Organic Reactions* **8** (1954) 364 (s. 390).