

Synthese mittlerer und großer Ringe, XXIII<sup>1)</sup>**Photochemische Umlagerung von 3,6-Alkanooxepin-4,5-dicarbonsäureestern**Werner Tochtermann<sup>\*\*</sup>, Gesa Olsson<sup>a</sup>, Axel Sczostak<sup>a</sup>, Frank Sönnichsen<sup>a</sup>, Herbert Frauenrath<sup>b</sup>, Jan Runsink<sup>b</sup>, Eva-Maria Peters<sup>c</sup>, Karl Peters<sup>c</sup> und Hans Georg von Schnering<sup>c</sup>Institut für Organische Chemie der Universität Kiel<sup>a</sup>,  
Olshausenstraße 40, D-2300 Kiel 1Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Aachen<sup>b</sup>,  
Prof.-Pirlet-Straße 1, D-5100 Aachen 1Max-Planck-Institut für Festkörperforschung<sup>c</sup>,  
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

Eingegangen am 25. August 1988

**Keywords:** 3,6-Alkanooxepine-4,5-dicarboxylic esters / Methanohydroazulene derivatives / Photochemical rearrangement / Tricycloalkene derivatives

Bestrahlung der 3,6-Alkanooxepin-4,5-dicarbonsäureester **1a–d** liefert die tricyclischen Aldehyde **2a–d**, deren Konstitutionen durch Röntgenstrukturanalyse von **2a** und **2d** gesichert wurden. Das analoge disubstituierte 3,6-Decanooxepin **1e** führt unter anderem zum überbrückten Dihydrofuran **4b**, für das ebenfalls eine Röntgenstrukturanalyse vorliegt. Mechanistische Untersuchungen zeigen, daß die Photoumlagerung **1** → **2** über Dihydrofurane **3**, Cyclopropancarbaldehyde **6** und Cyclopentadien-carbaldehyde **7** verläuft.

**Synthesis of Medium and Large Rings, XXIII<sup>1)</sup>. — Photochemical Rearrangement of 3,6-Alkanooxepine-4,5-dicarboxylic Esters**

Irradiation of the 3,6-alkanooxepine-4,5-dicarboxylic esters **1a–d** affords the tricyclic aldehydes **2a–d**, the constitutions of which were determined by X-ray structural analysis of **2a** and **2d**. The disubstituted 3,6-decanooxepine **1e** gives in low yield the bridged dihydrofuran **4b**, whose structure was also established by X-ray analysis. Mechanistic investigations show, that the photochemical rearrangement **1** → **2** takes place via dihydrofurans **3**, cyclopropane carbaldehydes **6**, and cyclopentadienecarbaldehydes **7**.

Das Studium von photochemischen Umlagerungen organischer Verbindungen ist ein faszinierendes Arbeitsgebiet, da unter Lichteinfluß häufig tiefgreifende Strukturveränderungen eintreten<sup>2)</sup>.

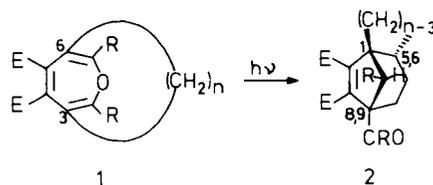
1985 fanden wir zufällig<sup>3)</sup>, daß die Belichtung der leicht zugänglichen<sup>4)</sup> 3,6-Hexanooxepindicarbonsäureester **1a** bzw. **1b** in Ether unter bemerkenswerter Beteiligung der gesättigten Ansabrücke die tricyclischen Methanohydroazulencarbaldehyde **2a** bzw. **2b** liefert. Die analoge Behandlung der 3,6-Hexanooxepin-4-carbonsäure und ihres Methylsters (**1b**, H statt COOCH<sub>3</sub> an C-5) bleibt dagegen auf der Stufe eines Dihydrofurans vom Typ **3** stehen<sup>5)</sup>.

Wir berichten hier ausführlich über die Ergebnisse einer Vorveröffentlichung<sup>3)</sup> und über Untersuchungen zur Aufklärung des Mechanismus dieser ungewöhnlichen Umstrukturierung des 3,6-Alkanooxepin-Systems<sup>6)</sup>.

Die photochemischen Abwandlungen von **1a** und **1b** können im 5–10-g-Maßstab durchgeführt werden und führen in 45–65proz. Ausb. zu den tricyclischen Aldehyden **2a** und **2b**, welche wertvolle Ausgangsverbindungen zur Synthese von chiralen Hydroazulenen und Hydrindanen<sup>7)</sup> darstellen. Auch der homologe 3,6-Heptanooxepindiester **1d** geht die entsprechende Umlagerung zu **2d** ein, wobei die Ausbeute allerdings auf 32% sinkt (Einzelheiten im Exp. Teil).

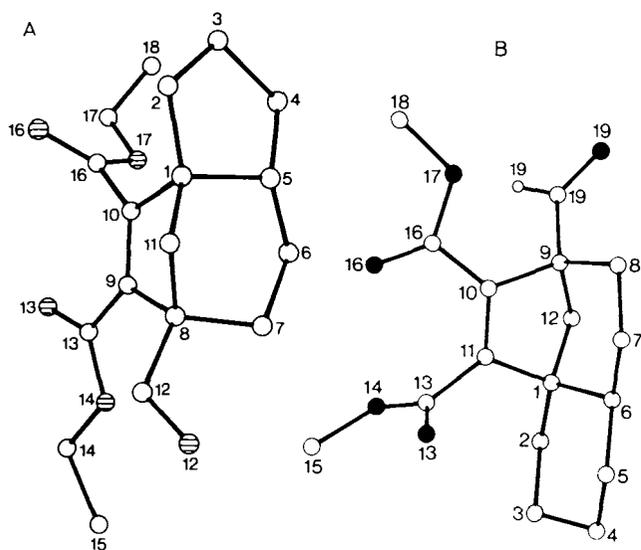
Die Struktur der Photoprodukte wurde durch Röntgenstrukturanalyse von **2a** und **2d** (Abb. 1) eindeutig gesichert.

Aus der Röntgenstrukturanalyse von **2a** (Abb. 1A) ergibt sich die *trans*-Verknüpfung des Cyclopentan- und des aus C(1,5,6,7,8,11) gebildeten Cyclohexan-Ringes, aus derjenigen von **2d** (Abb. 1B) die *trans*-Anellierung der beiden Cyclohexan-Ringe mit C(1,2,3,4,5,6) und mit C(1,6,7,8,9,12).



1	n	R	E	2	n	R	E
a	6	H	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	a	6	H	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
b	6	H	COOCH <sub>3</sub>	b	6	H	COOCH <sub>3</sub>
c	6	D	COOCH <sub>3</sub>	c	6	D	COOCH <sub>3</sub>
d	7	H	COOCH <sub>3</sub>	d	7	H	COOCH <sub>3</sub>
e	10	H	COOCH <sub>3</sub>				

In den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **2a–d** sind die Signale der Protonen der Methanobrücke besonders charakteristisch: So findet man z. B. für **2b** ein Dublett bei δ = 1.36 (<sup>2</sup>J = 10 Hz) für 11-H in *anti*-Position zur C=C-Doppelbindung, während *syn*-11-H aufgrund einer zusätzlichen W-Kopplung (mit *endo*-7-H) ein zu tieferem Feld verschobenes



doppeltes Dublett bei  $\delta = 2.59$  ( $^2J = 10$ ,  $^4J = 2.1$  Hz) liefert, das bei **2c** nicht mehr auftritt.

Für die Bildung von **2** aus **1** kann man verschiedene Reaktionswege diskutieren<sup>3,6,8</sup>), so daß der Nachweis von Zwischenprodukten zur Unterscheidung besonders wünschenswert war.

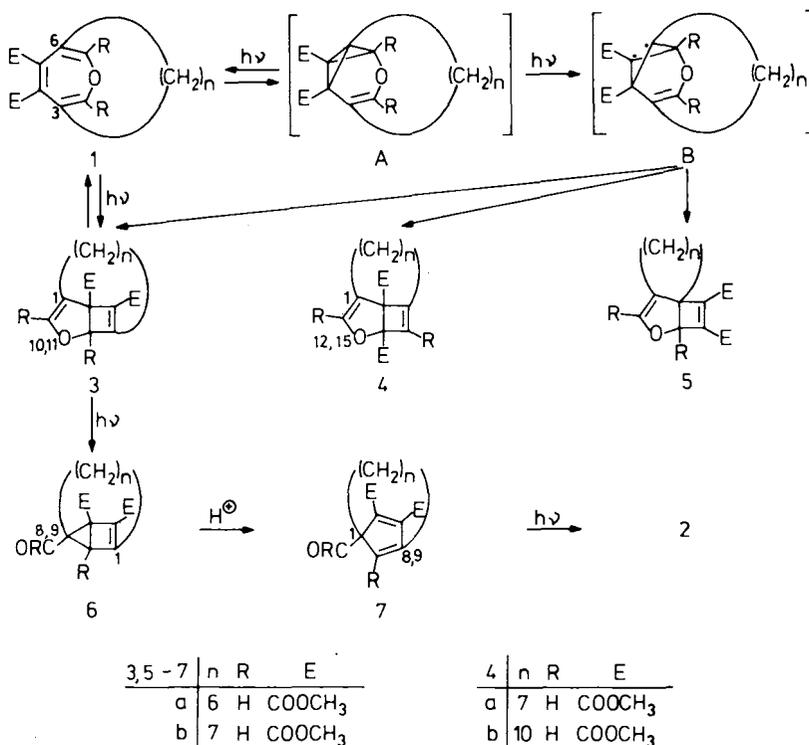
Vorversuche mit  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischer Verfolgung des Reaktionsablaufs hatten ergeben, daß 254-nm-Licht

(Quarz-Photoreaktor) für unser Vorhaben am besten geeignet war, obwohl die Photoumlagerungen **1b**  $\rightarrow$  **2b** und **1d**  $\rightarrow$  **2d** bei  $\lambda = 185$  nm (Suprasil-Photoreaktor) oder bei  $\lambda \geq 300$  nm (Pyrex-Photoreaktor) völlig analog, d. h. über die gleichen Zwischenprodukte **3**, **6** und **7** verlaufen. Nachteile sind hier jedoch einerseits bei 185 nm die stärkere Polymerenbildung und andererseits bei 300 nm die kleinere Reaktionsgeschwindigkeit. Für präparative Zwecke dagegen eignet sich 300-nm-Licht am besten, da hier im Gegensatz zur 254-nm-Belichtung keine Absorption durch die Endprodukte **2b** bzw. **2d** erfolgt, und somit die besten Ausbeuten erzielt werden können.

Belichtet man eine etherische Lösung des 3,6-Heptano-oxepins **1d** in einem Quarz-Photoreaktor, so können bereits nach 1 h die Zwischenprodukte **3b**, **6b** und **7b** NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Bei längeren Bestrahlungszeiten erhöht sich der prozentuale Anteil von **7b** und **2d** am Reaktionsgemisch auf Kosten von **1d**, **3b** und **6b**. **1d** reagiert aufgrund starker Gelbfärbung der Lösung immer langsamer, und es treten verstärkt Nebenprodukte wie **4a** und **5b** auf.

Alle Zwischen- und Nebenprodukte **3–7** konnten NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Die C–H-Korrelationen wurden dabei jeweils durch HETCOR-2D-NMR-Spektren nachgewiesen.

Im Spektrum des rohen Reaktionsgemisches der **1d**-Belichtung konnten die Dihydrofuran-Derivate **3b**, **4a** und **5b** zugeordnet werden: So findet man im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **3b** die beiden miteinander koppelnden Dihydrofuranprotonen als Dublett bei  $\delta = 5.13$  ( $^4J = 1.4$  Hz, 10-H) bzw. als Dublett und Triplet bei  $\delta = 5.98$  ( $^4J_1 = 1.4$ ,  $^4J_2 = 0.7$  Hz, 12-H), d. h. hier tritt eine zusätzliche Allylkopplung mit der nächsten Methylengruppe in der Heptanokette auf. Die



entsprechenden Kohlenstoffatome führen im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **3b** zu Dubletts bei  $\delta = 85.16$  ( $^1J = 173$  Hz, C-10) bzw.  $147.48$  ( $^1J = 190$  Hz, C-12).

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **4a** erhält man dagegen zwei Triplets für das Dihydrofuranproton an C-13 bei  $\delta = 6.17$  ( $^4J = 1.2$  Hz) und für das Cyclobutenproton an C-10 bei  $\delta = 5.83$  ( $^4J = 1.2$  Hz), d. h. diese Protonen koppeln hier nicht miteinander, zeigen aber beide eine Allylkopplung mit den nächsten Methylengruppen im anellierten Ring. Diese Kopplungen belegen sowohl die Stellung der Vinylprotonen als auch die Lage der Heptanokette. Die dazugehörigen Kohlenstoffatome liefern im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zwei Dubletts bei  $\delta = 148.37$  ( $^1J = 190$  Hz, C-13) und bei  $129.91$  (C-10).

Die im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **5b** auftretenden breiten Singulets bei  $\delta = 4.94$  und  $5.92$  können den beiden Dihydrofuranprotonen zugeordnet werden. Dazu gehören im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum die von den entsprechenden Methinkohlenstoffen erzeugten Dubletts bei  $\delta = 81.80$  bzw.  $145.28$ .

Eine HPLC-Trennung des nach zweistündiger Bestrahlung von **1d** erhaltenen Reaktionsgemisches ergibt als sechste Fraktion ( $R_f = 0.13$ ) eine 1:4-Mischung **6b/7b**. Für **6b** erscheint im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum das Cyclopropanproton als Triplet bei  $\delta = 2.86$  ( $^4J = 0.5$  Hz, 12-H), d. h. es zeigt eine Fernkopplung mit der nächsten Methylengruppe der Heptanobrücke. Das Aldehydproton liefert ein Dublett bei  $\delta = 9.38$  ( $^4J = 1.0$  Hz). Der Cyclopropankohlenstoff C-12 führt im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **6b** zu einem Dublett bei  $\delta = 35.90$  mit einer charakteristischen Kopplungskonstanten von  $^1J = 185$  Hz, der Aldehydkohlenstoff zu einem Dublett bei  $\delta = 193.99$  ( $^1J = 186$  Hz).

Durch Rühren des aus der HPLC-Trennung erhaltenen 1:4-Gemisches **6b/7b** mit einem stark sauren Ionenaustauscher in  $[\text{D}_6]$ Benzol (10 min) kann **7b** als einheitliches hellgelbes Öl (NMR) gewonnen werden. Sein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt für das Cyclopentadienproton ein breites Singulett bei  $\delta = 5.68$  (Allylkopplung, 12-H) und für das Aldehydproton ein Singulett bei  $\delta = 8.86$ . Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **7b** erhält man zwei Dubletts für den Aldehydkohlenstoff bei  $\delta = 192.07$  ( $^1J = 184$  Hz) und den Cyclopentadienkohlenstoff C-12 bei  $\delta = 138.14$  ( $^1J = 174$  Hz).

Die Belichtung des 3,6-Hexanooxepins **1b** in einem Quarz-Photoreaktor verläuft analog zu derjenigen von **1d**, es treten jedoch weniger Nebenprodukte auf. Im Spektrum des rohen Reaktionsgemisches konnten hier alle erwarteten Zwischenprodukte **3a**, **6a** und **7a** sowie das Nebenprodukt **5a** NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden: So erscheinen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **3a** die Dihydrofuranprotonen als Dublett bei  $\delta = 5.20$  ( $^4J = 1.5$  Hz, 9-H) bzw. als Dublett und Triplet bei  $\delta = 5.96$  ( $^4J_1 = 1.4$ ,  $^4J_2 = 0.8$  Hz, 11-H). Die dazugehörigen Dihydrofurankohlenstoffe liefern im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum Dubletts bei  $\delta = 85.66$  ( $^1J = 175$  Hz, C-9) bzw. bei  $146.56$  ( $^1J = 190$  Hz, C-11).

Ein isomeres Dihydrofuran-Derivat **5a** zeigt im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum entsprechende breite Singulets bei  $\delta = 4.82$  bzw.  $5.91$  und im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum die dazugehörigen Dubletts bei  $\delta = 83.57$  bzw.  $145.64$ .

Für das Cyclopropanproton von **6a** findet man im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ein breites Singulett bei  $\delta = 2.93$  (11-H), während das Aldehydproton ein Dublett bei  $\delta = 9.40$  ( $^4J = 1.1$  Hz) liefert. Der Cyclopropankohlenstoff führt im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zu einem Dublett bei  $\delta = 38.46$  ( $^1J = 188$  Hz, C-11), der Aldehydkohlenstoff zu einem Dublett bei  $\delta = 193.65$  ( $^1J = 185$  Hz).

Für das Cyclopentadienproton von **7a** erhält man im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ein breites Singulett bei  $\delta = 5.88$  (11-H) und für das Aldehydproton ein Singulett bei  $\delta = 9.36$ . Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum findet man zwei Dubletts für den Cyclopentadienkohlenstoff bei  $\delta = 139.92$  ( $^1J = 174$  Hz, C-11) und für den Aldehydkohlenstoff bei  $\delta = 194.44$  ( $^1J = 183$  Hz).

## Diskussion der Ergebnisse

Da in der Reihe der monosubstituierten 3,6-Hexanooxepine (**1b**, COOH bzw. COOCH<sub>3</sub> an C-4 und H statt COOCH<sub>3</sub> an C-5) bei analoger Belichtung ( $\lambda \geq 300$  nm) ausschließlich Dihydrofuran-Derivate vom Typ **3a** (COOH bzw. COOCH<sub>3</sub> an C-12 und H statt COOCH<sub>3</sub> an C-13)<sup>3,8)</sup> isoliert werden (Einzelheiten im Exp. Teil) und deren Bildung durch disrotatorischen Ringschluß einer Butadien-Partialstruktur des Oxepin-Systems<sup>9)</sup> gedeutet werden kann, war zunächst die Annahme naheliegend, daß auch die Photoisomerisierungen **1**  $\rightarrow$  **2** über den direkten reversiblen Weg **1**  $\rightarrow$  **3** verlaufen. Allerdings kann damit nicht die Bildung anderer isomerer Dihydrofurane wie **4** oder **5** erklärt werden. Das Auftreten von **4** bzw. **5** war insofern von Interesse, als bei der uneinheitlich verlaufenden Belichtung des 3,6-Decanooxepins **1e** nach Chromatographie in 9proz. Ausb. das kristalline Dihydrofuran-Isomer **4b** isoliert werden kann<sup>8)</sup>, dessen Struktur durch Röntgenstrukturanalyse (Abb. 2) zweifelsfrei gesichert wurde.

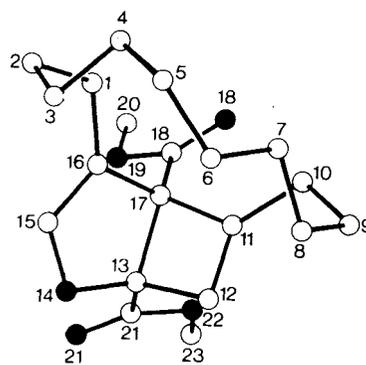


Abb. 2. Darstellung eines Moleküls des Photoproduktes **4b**. Die Bezifferung ist willkürlich

Aus der Röntgenstrukturanalyse von **4b** (Abb. 2) ergibt sich eindeutig die Lage der Estergruppen zwischen Dihydrofuran- und Cyclobuten-Ring sowie die Art der Anellierung der Decamethylenkette, die zusätzlich durch die  $^1\text{H}$ -NMR-Daten belegt wird. So findet man für das Dihydrofuranproton ein Triplet bei  $\delta = 6.23$  ( $^4J = 1.8$  Hz, 16-H) und für das Cyclobutenproton ein doppeltes Dublett bei

$\delta = 5.83$  ( $^4J_1 = 2.4$ ,  $^4J_2 = 1.5$  Hz, 13-H). Beide Signalaufspaltungen sind auf Allylkopplungen mit Methylenprotonen der anellierten Kette zurückzuführen.

Zur Deutung der Bildung von **4** und **5** muß für den ersten Schritt der Photoreaktion **1**  $\rightarrow$  **2** ein anderer Mechanismus diskutiert werden: Durch photochemische Anregung (vermutlich in den  $S_1$ -Zustand) könnte primär eine gekreuzte intramolekulare [2 + 2]Cycloaddition<sup>10)</sup> der C(2)–C(3)- an die C(4)–C(5)-Doppelbindung der 3,6-überbrückten Oxepine **1** erfolgen, die zu Zwischenprodukten **A** mit Bicyclobutanstruktur führt. Solche reversibel verlaufenden Photoadditionen sind sowohl für Cyclopentadien-<sup>11)</sup> als auch für Cycloheptadien-Derivate<sup>12)</sup> beschrieben worden.

Die Weiterreaktion von **A** verläuft vermutlich, wie schon für die photochemische Umwandlung von Bicyclo[1.1.0]butan in Cyclobuten vorgeschlagen wurde<sup>13)</sup>, über ein Diradikal **B** vom Cyclobutan-1,3-diyl-Typ, das durch Spaltung der zentralen C–C-Bindung entsteht.

Für die hier vorliegenden gespannten Cycloaddukte vom Typ **A** folgt, daß via **B** durch Substituentenwanderungen vier verschiedene Typen von Dihydrofuran-Isomeren entstehen können, von denen drei, nämlich **3**, **4** und **5**, tatsächlich nachgewiesen wurden.

Bei dem zweiten Teilschritt **3**  $\rightarrow$  **6** handelt es sich um eine photochemisch induzierte Dihydrofuran-Cyclopropancarbaldehyd-Umlagerung<sup>14)</sup>, die bevorzugt bei kurzweiliger Bestrahlung ( $\lambda = 185$  oder  $254$  nm) auftreten sollte. Dies wird durch die im Gegensatz zur Quarz-Belichtung wesentlich stärkere Anreicherung des Dihydrofuran-Derivates **3b** bei Pyrex-Belichtung ( $\lambda \geq 300$  nm) bestätigt, d. h. unter diesen Bedingungen reagiert **3b** langsamer weiter.

Zum dritten Teilschritt, der Cyclobuten-Butadien-Umwandlung **6**  $\rightarrow$  **7**, liegen folgende Ergebnisse vor: **6b** ist über mehrere Tage bei Raumtemperatur stabil und verändert sich auch bei  $50^\circ\text{C}$  im Wasserstrahlvakuum nicht. Somit ist eine thermische Isomerisierung, wie sie für das unsubstituierte Bicyclo[2.1.0]pent-2-en beschrieben wurde<sup>15)</sup>, hier unwahrscheinlich.

Nach den Woodward-Hoffmann-Regeln sollte die thermische Ringöffnung konrotatorisch verlaufen, was zu einer hochgespannten *E/Z*-Cyclopentadien-Partialstruktur führen würde und somit wenig wahrscheinlich ist. **6b** ist auch photochemisch stabil: Wird ein aus der HPLC-Trennung gewonnenes 1:4-Gemisch **6b/7b** 2 h in Ether in einem Quarz- oder Pyrex-Photoreaktor belichtet, so verändert sich dabei der **6b**-Anteil nicht ( $^1\text{H-NMR}$ ), lediglich **7b** reagiert zu **2d** weiter.

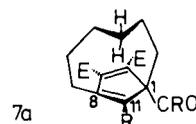
Dagegen gelingt die säurekatalysierte Umlagerung von **6b** in **7b** innerhalb sehr kurze Zeit. Nach 10minütigem Rühren des aus der HPLC-Trennung erhaltenen 1:4-Gemisches **6b/7b** mit einem stark sauren Ionenaustauscher hatte sich **6b** quantitativ in **7b** umgewandelt. Säurekatalysierte Isomerisierungen von Cyclopropan-Derivaten sind bekannt<sup>16)</sup>. So kann unsubstituiertes Bicyclo[2.1.0]pentan durch eine elektrophile Ringöffnung in Cyclopenten übergeführt werden. Bei der hier untersuchten Photoreaktion **1**  $\rightarrow$  **2** genügen offensichtlich Säurespuren in der Lösung oder der Kontakt

mit der Gefäßwand, um die Isomerisierung **6b**  $\rightarrow$  **7b** auszulösen.

Zur Klärung des letzten Teilschrittes **6**  $\rightarrow$  **7** wurde zunächst ausgehend von 2,5-Dideuterio-3,4-furandicarbonsäure-dimethylester das 2,7-Dideuteriooxepin **1c** hergestellt<sup>17)</sup> (Einzelheiten im Exp. Teil) und analog zu **1b** belichtet, um so die Stellung der ehemaligen  $\alpha$ -Wasserstoffe zum Oxepinsauerstoff festzulegen.

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **2c** erlaubt in der Tat hierzu eine eindeutige Aussage: Ein Deuteriumatom befindet sich in der Formylgruppe, das zweite in der Methanobrücke von **2c**, und zwar in *syn*-Stellung zur Maleinester-Partialstruktur. Entsprechend dem Deuterierungsgrad von **1c** (ca. 95%) findet man im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **2c** nur noch ein Restsignal ( $\leq 5\%$ ) für das Aldehydproton bei  $\delta = 9.64$ . Außerdem fehlt das *syn*-11-H-Signal von **2b** bei  $\delta = 2.59$  (dd,  $^2J = 10$ ,  $^4J = 2.1$  Hz), welches man dort anhand seiner charakteristischen Fernkopplung eindeutig lokalisieren konnte.

Das Auffinden eines Deuteriums in der *syn*-Position der Methanobrücke läßt sich zwanglos mit einer intramolekularen  $\pi\sigma \rightarrow 2\sigma$ -Reaktion<sup>18)</sup> des Cyclopentadiencarbaldehyds **7** zum tricyclischen Aldehyd **2** deuten. In **7a** bilden die Polymethylenkette und die keine Estergruppen tragenden C-Atome des Cyclopentadien-Teils eine *E*-Cyclononen-Partialstruktur.



Aus einer Methylengruppe, die über dieser C=C-Bindung liegt, erfolgt nun stereoselektiv von oben eine intramolekulare Wasserstoffübertragung auf das darunter liegende, den Rest R tragende C-Atom und damit gekoppelt eine weitere C–C-Verknüpfung. Diese Annahmen erklären für den Fall R = D sowohl die *syn*-Stellung des Deuteriums zur Maleinester-Bindung als auch die *trans*-Anellierung des angegliederten Cyclopentan-Ringes (siehe dazu Abb. 1).

Daß der Schritt **7**  $\rightarrow$  **2** photoinduziert verläuft, kann durch folgendes Experiment in der Heptanreihe belegt werden: Belichtet man eine etherische Lösung von **7b** 1 h bei Raumtemperatur im Pyrex-Photoreaktor, so ist nur noch das Endprodukt **2d** NMR-spektroskopisch nachweisbar. Dabei erfolgt die photochemische Umwandlung von **7b** zu **2d** bei langweiliger Bestrahlung ( $\lambda \geq 300$  nm) schneller als bei kürzeren Wellenlängen ( $\lambda = 254$  nm). Der Grund dafür ist vermutlich die langwellige Absorption von **7b** bei  $\lambda_{\text{max}} = 296$  nm.

Zusammenfassend lassen sich derzeit folgende Aussagen zum Mechanismus der Photoumlagerung **1**  $\rightarrow$  **2** treffen: Die Reaktionsfolge beginnt mit einer photochemisch induzierten gekreuzten intramolekularen [2 + 2]-Cycloaddition<sup>10)</sup> von **1b** bzw. **1d** zu den Bicyclobutanen **A**. Diese gehen durch Ringöffnung in die Cyclobutan-1,3-diyl-Radikale **B** über, welche sich durch verschiedene Umlagerungen zu den Dihydrofuranen **3**, **4** und **5** stabilisieren. Die Annahme der Bicyclobutane **A** folgt dabei insbesondere aus dem Nachweis

verschiedener isomerer Dihydrofurane **3**–**5**. **3** kann allerdings auch durch einen direkten, photochemischen disrotatorischen Ringschluß<sup>9)</sup> aus **1** gebildet werden. Beim zweiten, ebenfalls photochemischen Teilschritt handelt es sich um eine Dihydrofuran-Cyclopropancarbaldehyd-Umlagerung<sup>14)</sup>, die **3a** bzw. **3b** bevorzugt bei Absorption im kurzwelligen Bereich in die Aldehyde **6a** bzw. **6b** umwandelt. Der dritte Teilschritt führt durch eine wahrscheinlich säurekatalysierte Cyclopropan-Ringöffnung<sup>16)</sup> zu den Cyclopentadiencarbaldehyden **7a** bzw. **7b**. Im letzten Schritt erfolgt dann eine stereoselektive photochemische  $\pi\sigma \rightarrow 2\sigma$ -Reaktion<sup>18)</sup> mit intramolekularer Wasserstoffverschiebung und C–C-Verknüpfung, die bevorzugt bei Absorption im langwelligen Bereich abläuft und als Endprodukte die Aldehyde **2b** bzw. **2d** liefert.

Aufgrund der vorstehenden Ergebnisse dürfte das Auftreten der Cyclopentadiencarbaldehyde **7** als letzte isolierbare Zwischenprodukte vor **2** zweifelsfrei belegt sein. Ob außer dem hier aufgezeigten Weg noch andere Möglichkeiten<sup>6,8)</sup> zur direkten Bildung von **7** aus **1** eine Rolle spielen, sei dahingestellt. Für den Fall, daß **2** ausschließlich auf dem „langen“ Weg **1** ( $\rightarrow$  **A**  $\rightarrow$  **B**)  $\rightarrow$  **3**  $\rightarrow$  **6**  $\rightarrow$  **7**  $\rightarrow$  **2** entsteht, ist die erreichbare Ausbeute von bis zu 65% (im Falle von **2b**) bemerkenswert.

Der Wert der Photoumlagerung **1**  $\rightarrow$  **2** besteht darin, daß ausgehend von den prochiralen Hexanooxepinen **1a**–**c** die tricyclischen Methanohydroazulenaldehyde **2** mit drei (bzw. bei **2c** mit vier) Chiralitätszentren leicht und im präparativen Maßstab zugänglich sind. Über die Folgechemie von **2** sowie über die Synthese von enantiomerenreinen Vertretern durch asymmetrische Induktion dieser Umlagerung werden wir gesondert berichten<sup>7)</sup>.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie schulden wir Dank für die gewährte Unterstützung. Herrn Dr. Chr. Wolff, Kiel, danken wir für die Aufnahme und Interpretation zahlreicher NMR-Spektren.

## Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer 421, 283 B und FT 1750. – UV-Spektren: Zeiss DMR 10 und Perkin Elmer 320. – <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Varian EM 390 und VXR 300, Bruker AM 300; TMS als interner Standard. Wenn nicht anders angegeben, handelt es sich um 90-MHz-Spektren. – <sup>13</sup>C-NMR-Spektren: Bruker AM 300 und Varian VXR 300; TMS als interner Standard. Die zuerst genannte Aussage zur Multiplizität von Signalen bezieht sich nur auf die <sup>1</sup>J<sub>C–H</sub>-Kopplung. – Massenspektren: Atlas CH 4 B und Finnigan MAT 8230. Angegeben sind nur der Molekül- und der Basis-Peak. Weitere Einzelheiten s. Lit.<sup>6,8,17)</sup>. – HPLC-Trennungen: Abimed Gilson (Pumpe 303, Manometermodul 803), Brechungsindexindikator: Knauer, Säule: Bischoff, 7 µm Lichrosorb Si 60, 2.2 × 26 cm präp., Cyclohexan/Essigester (3:1). – Säulenchromatographische Trennungen: neutrales Aluminiumoxid (Akt.-Stufe IV) der Fa. Woelm, Eschwege. – Schmelzpunkte (Büchi nach Dr. Tottoli): unkorrigiert. – Die Lösungsmittel wurden durch Filtrieren über basisches Aluminiumoxid (Akt.-Stufe I) der Fa. Woelm, Eschwege, getrocknet. Belichtungen: a) 300 nm: Duran-Photoreaktor (180 ml, Labortauchlampe Hanau TQ 150), Pyrex-Tauchschatzapparat (100 ml, Hochdruckbrenner Philips HPK 125 W), präparative Ansätze: Duran-Photoreaktor (500 ml, Labortauchlampe Hanau

TQ 718), b) 254 nm: Photoreaktor Nr. 2: Fa. Gräntzel, Karlsruhe (200 ml, Quecksilber-Niederdruck-Tauchlampe aus Quarzglas), c) 185 nm: Photoreaktor Nr. 12: Fa. Gräntzel, Karlsruhe (300 ml, Quecksilber-Niederdruck-Tauchlampe aus Suprasil). Alle Belichtungen wurden in trockenem Ether unter Stickstoff durchgeführt.

## A. Synthesen

1) *8-Formyltricyclo[6.2.1.0<sup>1,5</sup>]undec-9-en-9,10-dicarbonsäure-diethylester (2a)*: 5.00 g (15.6 mmol) **1a**<sup>4a)</sup> werden im Duran-Photoreaktor in Ether ca. 50 h bei 15–22 °C belichtet (<sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Verfolgung). Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit Cyclohexan/Ether (2:1) an neutralem Aluminiumoxid (Akt.-Stufe IV) chromatographiert. Kristallisation aus Ether/Petrolether liefert 1.85–2.80 g (37–56%) **2a** als farblose Kristalle vom Schmp. 66 °C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1728 \text{ cm}^{-1}$  (C=O), 1711 (C=O), 1698 (C=O), 1624 (C=C). – UV (Ethanol):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 245 nm (3.75). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.20$ – $2.15$  (m, 12H, 5 CH<sub>2</sub>, 5-H, *anti*-11-H), darin 1.25 (t, *J* = 7 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>) und 1.34 (t, *J* = 7 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.58 (dd, *J*<sub>1</sub> = 9.5, *J*<sub>2</sub> = 2.4 Hz, 1H, *syn*-11-H), 4.10–4.30 (m, 4H, 2 OCH<sub>2</sub>), 9.64 (s, 1H, CHO). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, Bruker AM 300):  $\delta = 13.95$  (q, CH<sub>3</sub>), 13.99 (q, CH<sub>3</sub>), 22.25 (t, CH<sub>2</sub>), 22.97 (t, CH<sub>2</sub>), 24.92 (t, CH<sub>2</sub>), 29.23 (t, CH<sub>2</sub>), 30.02 (t, CH<sub>2</sub>), 45.47 (d, C-5), 50.51 (t, C-11), 59.96 (s, C-1), 60.15 (s, C-8), 61.14 (t, OCH<sub>2</sub>), 61.39 (t, OCH<sub>2</sub>), 133.15 (s, C=C), 151.45 (s, C=C), 162.48 (s, O–C=O), 166.46 (s, O–C=O), 200.90 (d, CHO). – MS (70 eV): *m/z* (%) = 320 (1) [M<sup>+</sup>], 245 (100).

C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>O<sub>5</sub> (320.4) Ber. C 67.48 H 7.55  
Gef. C 67.41 H 7.54

2) *8-Formyltricyclo[6.2.1.0<sup>1,5</sup>]undec-9-en-9,10-dicarbonsäure-dimethylester (2b)*: 700 mg (2.4 mmol) **1b**<sup>4b)</sup> werden im Duran-Photoreaktor in Ether 9 h belichtet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit Ether über Aluminiumoxid (Akt.-Stufe IV) filtriert. Aus Ether/Pentan kristallisieren 350 mg (50%) **2b** vom Schmp. 82 °C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1735 \text{ cm}^{-1}$  (C=O), 1715 (C=O), 1630 (C=C). – UV (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 245 nm (3.76). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, Bruker AM 300):  $\delta = 1.20$ – $1.40$  (m, 2H), darin 1.36 (d, *J* = 10 Hz, 1H, *anti*-11-H), 1.50–1.82 (m, 6H), 1.86 (dddd, *J*<sub>1</sub> = 13.5, *J*<sub>2</sub> = 5.7, *J*<sub>3</sub> = 2.1, *J*<sub>4</sub> = 1.9 Hz, 1H, *endo*-7-H), 1.97–2.18 (m, 2H), 2.59 (dd, *J*<sub>1</sub> = 10, *J*<sub>2</sub> = 2.1 Hz, 1H, *syn*-11-H), 3.74 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.83 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 9.64 (s, 1H, CHO). – <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]Benzol, Varian VXR 300):  $\delta = 22.54$  (t, CH<sub>2</sub>), 23.32 (t, CH<sub>2</sub>), 25.17 (t, CH<sub>2</sub>), 29.63 (t, CH<sub>2</sub>), 30.19 (t, CH<sub>2</sub>), 45.29 (d, *J* = 130 Hz, C-5), 50.50 (t, C-11), 51.77 (q, OCH<sub>3</sub>), 51.95 (q, OCH<sub>3</sub>), 60.03 (s, C-1), 60.31 (d, *J* = 20 Hz, C-8), 133.35 (s, C=C), 151.32 (s, C=C), 163.11 (s, O–C=O), 166.81 (s, O–C=O), 200.14 (d, *J* = 175 Hz, CHO).

C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub> (292.2) Ber. C 65.77 H 6.85  
Gef. C 65.84 H 6.67

3) *Präparative Herstellung von 2b und 2a*: 5.00 g (17.11 mmol) **1b** in 500 ml Ether werden 20 h bei Raumtemp. mit einer Labortauchlampe Hanau TQ 718 belichtet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit Ether/Pentan zur Kristallisation gebracht. Ausb. 2.50–3.25 g (50–65%) schwach gelbes **2b** vom Schmp. 82 °C [Setzt man 10.00 g (34.22 mmol) **1b** ein, so erhält man **2b** in etwas geringerer Ausbeute]. Analoge Ansätze mit **1a** führen aufgrund des ungünstigeren Kristallisationsverhaltens von **2a** nur zu Ausbeuten von 45–55%.

4) *8-[<sup>2</sup>H]Formyl-[11-<sup>2</sup>H]tricyclo[6.2.1.0<sup>1,5</sup>]undec-9-en-9,10-dicarbonsäure-dimethylester<sup>17)</sup> (2c)*

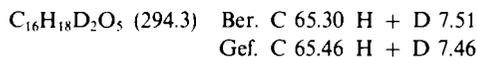
4a) *[2,5-<sup>2</sup>H<sub>2</sub>]Furan-3,4-dicarbonsäure*: 3.00 g (19.3 mmol) 3,4-Furandicarbonsäure werden aus 99.8proz. Deuteriumoxid umkristallisiert, mit 2.3 g (0.1 mol) Natrium in 20 ml Deuteriumoxid versetzt

und 6 h auf 120 °C erhitzt. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wird auf 10 g Eis gegeben und mit 5 N HCl stark angesäuert (pH 2–3). Nach Extraktion mit Ether und Umkristallisieren aus Wasser isoliert man 2.80–2.90 g (93–95%) dideuterierte Säure vom Schmp. 204 °C, für die sich bei wiederholter Umsetzung ein Deuterierungsgrad von 99% ergibt (MS). — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 7.10 (s, breit, 2H, 2 CO<sub>2</sub>H), 8.39 (s, Restsignal, Furanprotonen). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 158 (74) [M<sup>+</sup>], 114 (100) [M – CO<sub>2</sub>].

4b) [2,5-<sup>2</sup>H<sub>2</sub>]Furan-3,4-dicarbonsäure-dimethylester: 5.00 g (32.0 mmol) [2,5-<sup>2</sup>H<sub>2</sub>]Furan-3,4-dicarbonsäure in 100 ml Ether werden mit 65 ml 0.1 N Diazomethanlösung versetzt und 30 min bei Raumtemp. gerührt. Nach Filtrieren über Kieselgel und Destillation im Ölpumpenvak. erhält man 5.70–5.80 g (97–99%) dideuterierten Ester vom Schmp. 45 °C, Deuterierungsgrad 95% nach <sup>1</sup>H-NMR. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.85 (s, 6H, 2 CH<sub>3</sub>), 7.93 (s, Restsignal, Furanprotonen). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 186 (26) [M<sup>+</sup>], 155 (100) [M – CH<sub>3</sub>O].

4c) [2,7-<sup>2</sup>H<sub>2</sub>]-3,6-Hexanooxepin-4,5-dicarbonsäure-dimethylester (1c): Die Umsetzung des [2,5-<sup>2</sup>H<sub>2</sub>]Furan-3,4-dicarbonsäure-dimethylesters zu 1c erfolgt analog zur Darstellung von 1b<sup>4b</sup>). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.00–1.70 (m, 8H, 4 CH<sub>2</sub>), 1.70–2.15 (m, 2H, 2 HCH), 2.33–2.66 (m, 2H, HCH), 3.81 (s, 6H, 2 OCH<sub>3</sub>), 6.42 (s, Restsignal, Oxepinprotonen). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 294 (38) [M<sup>+</sup>], 232 (100).

2.00 g (6.8 mmol) 1c<sup>17</sup>) werden im Duran-Photoreaktor 25 h belichtet. Nach Entfernen des Ethers und Umkristallisieren aus Ether/Pentan isoliert man 1.05 g (52%) 2c vom Schmp. 82 °C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2145 cm<sup>-1</sup> (C–D), 1730 (C=O), 1714 (C=O), 1692 (C=O), 1630 (C=C). — UV (Acetonitril):  $\lambda_{\max}$  (lg ε) = 245 nm (3.77). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, Bruker AM 300): δ = 1.20–1.40 (m, 2H), darin 1.34 (s, 1H, anti-11-H), 1.50–1.82 (m, 6H), 1.86 (dd, J<sub>1</sub> = 13.8, J<sub>2</sub> = 5.7, J<sub>3</sub> = 1.8 Hz, 1H, endo-7-H), 1.97–2.18 (m, 2H), kein Signal für syn-11-H, 3.74 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.83 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 9.64 (s, CHO, Restsignal, ca. 5%, daraus folgt ein Deuterierungsgrad von ca. 95%). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, Bruker AM 300): δ = 22.11 (t, CH<sub>2</sub>), 22.78 (t, CH<sub>2</sub>), 24.76 (t, CH<sub>2</sub>), 29.13 (t, CH<sub>2</sub>), 29.86 (t, CH<sub>2</sub>), 45.30 (d, C-5), 50.08 (td, J<sub>C–H</sub> = 65, J<sub>C–D</sub> = 15 Hz, C-11), 51.99 (q, OCH<sub>3</sub>), 52.13 (q, OCH<sub>3</sub>), 59.67 und 59.83 (m, C-1 und -8), 133.23 (dd, J<sub>1</sub> = 8, J<sub>2</sub> = 6 Hz, C-9), 151.39 (tdd, J = 7.5 Hz, C-10), 162.79 (t, J = 4 Hz, O–C=O), 166.66 (t, J = 4 Hz, O–C=O), 200.34 (t, CDO). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 294 (0.4) [M<sup>+</sup>], 233 (100).

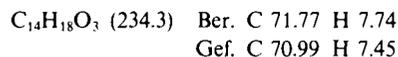


5) 9-Formyltricyclo[7.2.1.0<sup>6,7</sup>]dodec-10-en-10,11-dicarbonsäure-dimethylester (2d): 1.00 g (3.3 mmol) 1d<sup>19</sup>) werden im Duran-Photoreaktor 14 h bei 20 °C belichtet (<sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Verfolgung). Nach Entfernen des Lösungsmittels chromatographiert man mit Ether/Petrolether an neutralem Aluminiumoxid (Akt.-Stufe IV). Aus der vierten Fraktion (R<sub>f</sub> = 0.11) isoliert man 322 mg (32%) 2d als gelbes Öl, das mit Ether/Pentan farblose Kristalle vom Schmp. 84 °C liefert. — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1732 cm<sup>-1</sup> (C=O), 1724 (C=O), 1714 (C=O), 1624 (C=C). — UV (Ethanol):  $\lambda_{\max}$  (lg ε) = 242 nm (3.87). — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Benzol, Varian VXR 300): δ = 0.80 (d, J = 10 Hz, 1H, anti-12-H), 0.90 (m, 1H, 6-H), 1.00–2.50 (m, 13H, 6 CH<sub>2</sub>, syn-12-H), 3.22 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.52 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 9.40 (s, 1H, CHO). — <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]Benzol, Varian VXR 300): δ = 23.46 (t, CH<sub>2</sub>), 24.42 (t, CH<sub>2</sub>), 25.96 (t, CH<sub>2</sub>), 27.26 (t, CH<sub>2</sub>), 30.10 (t, CH<sub>2</sub>), 33.04 (t, CH<sub>2</sub>), 40.80 (d, J = 128 Hz, C-6), 51.60 (q, OCH<sub>3</sub>), 51.94 (q, OCH<sub>3</sub>), 52.79 (t, C-12), 53.04 (s, C-1), 59.11 (d, J = 24 Hz, C-9), 133.98 (s, C=C), 152.52 (s, C=C), 162.90

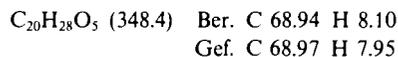
(s, O–C=O), 167.89 (s, O–C=O), 199.77 (d, J = 175 Hz, CHO). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 306 (<1) [M<sup>+</sup>], 246 (100).

6) 10-Oxatricyclo[6.3.2.0<sup>9,12</sup>]trideca-1(11),8(13)-dien-12-carbonsäure (3a, COOH statt COOCH<sub>3</sub> an C-12, H statt COOCH<sub>3</sub> an C-13): 520 mg (2.4 mmol) 3,6-Hexanooxepin-4-carbonsäure<sup>20</sup>) werden im Duran-Photoreaktor 7 h bei Raumtemp. belichtet (<sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Verfolgung). Nach Entfernen des Ethers i. Vak. (Badtemp. unterhalb 20 °C) erhält man 437 mg (84%) Photoprodukt vom Schmp. 108 °C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3200–2500 cm<sup>-1</sup> (OH), 1704 (C=O), 1642 (C=C). — UV (Ethanol):  $\lambda_{\max}$  (lg ε) = 237 nm (3.32, sh). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.70–2.50 (m, 12H, 6 CH<sub>2</sub>), 5.41 (s, 1H, 9-H), 6.15 (s, 1H, 13-H), 6.73 (s, 1H, 11-H), 9.60–10.50 (s, breit, austauschbar, 1H, COOH). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 220 (100) [M<sup>+</sup>].

7) 10-Oxatricyclo[6.3.2.0<sup>9,12</sup>]trideca-1(11),8(13)-dien-12-carbonsäure-methylester (3a, H statt COOCH<sub>3</sub> an C-13): 966 mg (4.1 mmol) 3,6-Hexanooxepin-4-carbonsäure-methylester<sup>20</sup>) werden im Duran-Photoreaktor bei Raumtemp. belichtet (<sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Verfolgung). Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. (Badtemp. unterhalb 20 °C) isoliert man 877 mg (91%) Photoprodukt als gelbes Öl, das mit Ether/Petrolether im Tiefkühlfach farblose Kristalle vom Schmp. 43 °C liefert. — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1734 cm<sup>-1</sup> (C=O), 1636 (C=C). — UV (Ethanol):  $\lambda_{\max}$  (lg ε) = 239 nm (3.06, sh). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.70–2.50 (m, 12H, 6 CH<sub>2</sub>), 3.75 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 5.36 (s, 1H, 9-H), 6.13 (s, 1H, 13-H), 6.73 (s, 1H, 11-H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, Bruker AM 300): δ = 25.11 (t, CH<sub>2</sub>), 25.97 (t, CH<sub>2</sub>), 27.01 (t, CH<sub>2</sub>), 27.79 (t, CH<sub>2</sub>), 28.11 (t, CH<sub>2</sub>), 30.66 (t, CH<sub>2</sub>), 50.25 (q, OCH<sub>3</sub>), 58.46 (s, C-12), 85.96 (d, C-9), 122.41 (s, C-1), 136.66 (d, J = 204 Hz, C-13), 143.50 (d, J = 190 Hz, C-11), 146.69 (s, C-8), 169.52 (s, O–C=O). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 234 (88) [M<sup>+</sup>], 91 (100).



8) 15-Oxatricyclo[10.4.1.0<sup>14,17</sup>]heptadeca-1(16),12(13)-dien-14,17-dicarbonsäure-dimethylester (4b): 1.02 g (2.9 mmol) 1e<sup>21</sup>) werden im Duran-Photoreaktor 20 h bei 15 °C belichtet. Nach Entfernen des Ethers wird der Rückstand zunächst mit Ether/Petrolether (1:1) über neutrales Aluminiumoxid (Akt.-Stufe IV) filtriert und anschließend unter den gleichen Bedingungen chromatographiert. Aus der dritten Fraktion erhält man mit Ether/Pentan 85 mg (9%) farbloses 4b vom Schmp. 108 °C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1758 cm<sup>-1</sup> (C=O), 1735 (C=O), 1647 (C=C), 1625 (C=C). — UV (Ethanol):  $\lambda_{\max}$  (lg ε) = 234 nm (3.09, sh). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, Bruker AM 300): δ = 1.10–1.80 (m, 16H, 8 CH<sub>2</sub>), 2.00–2.13 (m, 2H an C-2), 2.27 (m, 2H, J = 18 Hz, 2H an C-11), 3.69 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.76 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 5.83 (dd, J<sub>1</sub> = 2.4, J<sub>2</sub> = 1.5 Hz, 1H, 13-H), 6.23 (t, J = 1.8 Hz, 1H, 16-H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, Bruker AM 300): δ = 22.93 (t, CH<sub>2</sub>), 23.15 (t, CH<sub>2</sub>), 23.90 (t, CH<sub>2</sub>), 23.97 (t, CH<sub>2</sub>), 24.23 (t, CH<sub>2</sub>), 24.49 (t, CH<sub>2</sub>), 24.91 (t, CH<sub>2</sub>), 25.23 (t, CH<sub>2</sub>), 25.34 (t, CH<sub>2</sub>), 26.73 (t, CH<sub>2</sub>), 51.91 (q, OCH<sub>3</sub>), 52.46 (q, OCH<sub>3</sub>), 70.99 (s, C-17), 89.35 (s, C-14), 118.38 (s, C-1), 126.27 (d, J = 178 Hz, C-13), 145.25 (d, J = 186 Hz, C-16), 163.69 (s, C-12), 168.82 (s, O–C=O), 169.32 (s, O–C=O). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 348 (20) [M<sup>+</sup>], 289 (100).



## B. Nachweis der Zwischenprodukte 3–7

1) 254-nm-Bestrahlung des Hexanooxepins 1b: 2.50 g (8.56 mmol) 1b werden im Quarz-Photoreaktor bei Raumtemp. belichtet. Nach ca. 1 h können nach Entfernen des Ethers folgende Zwischenprodukte im rohen Reaktionsgemisch nachgewiesen werden:

a) *10-Oxatricyclo[6.3.2.0<sup>9,12</sup>]trideca-1(11),8(13)-dien-12,13-dicarbonsäure-dimethylester (3a)*: — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Benzol, Varian VXR 300): δ = 1.00–2.50 (m, 12H, 6 CH<sub>2</sub>), 3.43, 3.47 (2s, 6H, 2 CH<sub>3</sub>), 5.20 (d, *J* = 1.5 Hz, 1H, 9-H), 5.96 (dt, *J* = 1.4, 0.8 Hz, 1H, 11-H). — <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]Benzol, Varian VXR 300): δ = 169.77, 163.00, 162.78 (3s, 2 C=O, C-8 oder C-13), 146.56 (d, *J* =

190 Hz, C-11), 140.72 (s, C-8 oder C-13), 124.37 (s, C-1), 85.66 (d, *J* = 175 Hz, C-9), 60.29 (s, C-12), 51.73, 51.20 (2q, 2 CH<sub>3</sub>), 31.80, 29.65, 29.50, 28.62, 27.84, 26.61 (6t, 6 CH<sub>2</sub>).

b) *8-Formyltricyclo[6.2.1.0<sup>9,11</sup>]undec-1(10)-en-9,10-dicarbonsäure-dimethylester (6a)*: — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Benzol, Varian VXR 300): δ = 1.00–2.50 (m, 11H, 5 CH<sub>2</sub>, 1H an C-2), 2.89 (ddd, *J* = 14.6, 10.5, 3.3 Hz, 1H an C-2), 2.93 (s, breit, 1H, 11-H), 3.40, 3.45 (2s, 6H, 2 CH<sub>3</sub>), 9.40 (d, *J* = 1.1 Hz, 1H, CHO). — <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]Benzol, Varian VXR 300): δ = 193.65 (d, *J* = 185 Hz, C=O an C-8), 169.35, 164.77, 161.77 (3s, C=O an C-10, C=O an C-9, C-1 oder C-10), 132.26 (s, C-1 oder C-10), 82.44 (d, *J* = 26 Hz, C-8), 52.25, 51.08 (2q, 2 CH<sub>3</sub>), 38.46 (d, *J* = 188 Hz, C-11), 37.10 (s, C-9), 30.01, 25.81, 25.54, 25.05, 24.27, 19.44 (6t, 6 CH<sub>2</sub>).

Tab. 1. Kristallstrukturdaten von **2a**, **2d** und **4b**

Verbindung	<b>2a</b>	<b>2d</b>	<b>4b</b>
Formel	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> O <sub>5</sub>	C <sub>17</sub> H <sub>22</sub> O <sub>5</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>28</sub> O <sub>5</sub>
Molmasse	320.4	306.4	348.4
Kristallgröße [mm]	0.55x0.7x0.3	0.35x0.4x0.25	0.5x1.0x0.1
Gitterkonstanten (Standardabweichungen)			
a [pm]	1181(2)	2647.6(7)	1133.0(5)
b [pm]	2222(6)	724.3(2)	1930.9(9)
c [pm]	809(1)	835.7(2)	863.5(5)
α [°]	101.7(1)	—	—
β [°]	107.5(1)	97.09(2)	90.94(4)
γ [°]	114.6(1)	—	—
d (ber) [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.248	1.279	1.225
Kristallklasse	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe (No.)	P $\bar{1}$ (2)	P2 <sub>1</sub> /n (14)	P2 <sub>1</sub> /c (14)
Z	4	4	4
Anzahl gemessener Intensität	2847	2794	2544
Anzahl beobachteter Reflexe F > 3σ(F)	2625	2502	2019
R (aniso)	0.056	0.039	0.069

c) *1-Formylbicyclo[6.2.1]undeca-8(11),9-dien-9,10-dicarbonsäure-dimethylester (7a)*: <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Benzol, Varian VXR 300): δ = 5.88 (s, breit, 1H, 11-H), 9.36 (s, 1H, CHO). Andere Signale sind nicht eindeutig zuzuordnen. — <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]Benzol, Varian VXR 300): δ = 194.44 (d, *J* = 183 Hz, C=O an C-1), 165.73, 162.20 (2s, C=O an C-9, C=O an C-10), 153.55, 135.79 (2s, C-9, -10), 143.67 (s, C-8), 139.92 (d, *J* = 174 Hz, C-11), 73.75 (d, *J* = 24 Hz, C-1), 52.14, 51.44 (2q, 2 CH<sub>3</sub>), 32.05, 31.41, 28.39, 28.21, 27.65, 22.64 (6t, 6 CH<sub>2</sub>).

d) *Dihydrofuran 5a*: — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Benzol, Varian VXR 300): δ = 4.82 (s, breit), 5.91 (s, breit). — <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]Benzol, Varian VXR 300): δ = 145.64 (d), 83.57 (d).

2) *254-nm-Bestrahlung des Heptanooxepins 1d*: 2.50 g (8.16 mmol) **1d** werden im Quarz-Photoreaktor bei Raumtemp. belichtet (dünn-schichtchromatographische Verfolgung). Nach 1- bis 5stdg. Be-

Tab. 2. Ortsparameter ( $\times 10^4$ ) und isotrope Temperaturkoeffizienten ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) von **2a** (Standardabweichungen). Die isotropen Temperaturkoeffizienten  $U_{\text{eq}}$  wurden aus den anisotropen Temperaturkoeffizienten berechnet ( $U$  definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors)

Molekül 1	Molekül 2			
	x	y	z	U
C(1)	3664(4)	826(2)	-3447(5)	41(2)
C(2)	2168(4)	384(2)	-4964(5)	56(3)
C(3)	1542(4)	854(2)	-4705(6)	68(3)
C(4)	2775(4)	1631(2)	-3571(6)	62(3)
C(5)	4064(4)	1593(2)	-3368(6)	48(3)
C(6)	5442(4)	2157(2)	-1670(6)	55(3)
C(7)	6556(4)	1953(2)	-1469(6)	56(3)
C(8)	5999(4)	1159(2)	-1736(5)	41(3)
C(9)	5205(4)	973(2)	-561(5)	39(2)
C(10)	3902(4)	799(2)	-1503(5)	39(2)
C(11)	4766(4)	686(2)	-3712(5)	48(3)
C(12)	7088(4)	961(2)	-1524(6)	58(3)
O(12)	8097(3)	1271(2)	-1750(5)	91(2)
C(13)	5813(4)	1030(2)	1410(5)	46(3)
O(13)	5152(3)	812(2)	2242(4)	67(2)
C(14)	7908(5)	1393(2)	3970(6)	64(3)
O(14)	7197(2)	1353(1)	2104(4)	54(2)
C(15)	9427(4)	1816(3)	4562(7)	93(4)
C(16)	2810(4)	601(2)	-835(5)	48(3)
O(16)	1940(3)	-4(1)	-1227(4)	74(2)
C(17)	1796(6)	1044(3)	824(9)	123(6)
O(17)	2854(3)	1172(2)	170(4)	66(2)
C(18)	1040(6)	1317(4)	371(11)	162(7)
C(1)	7017(4)	4177(2)	4902(5)	41(2)
C(2)	6406(4)	4619(2)	4284(5)	55(3)
C(3)	4833(4)	4148(3)	3597(6)	68(3)
C(4)	4516(4)	3373(2)	3172(6)	63(3)
C(5)	5885(4)	3406(2)	3450(5)	50(3)
C(6)	6136(4)	2844(2)	4022(5)	56(3)
C(7)	7650(4)	3045(2)	4627(6)	56(3)
C(8)	8679(4)	3843(2)	5942(5)	42(2)
C(9)	8260(4)	4028(2)	7488(5)	39(2)
C(10)	7306(3)	4202(2)	6903(5)	38(2)
C(11)	8390(4)	4312(2)	4912(5)	48(3)
C(12)	164(4)	4039(2)	6549(6)	58(3)
O(12)	560(3)	3730(2)	5711(4)	90(2)
C(13)	8759(4)	3967(2)	9348(6)	46(3)
O(13)	8518(3)	4184(2)	610(4)	69(2)
C(14)	123(4)	3607(2)	1182(6)	66(3)
O(14)	9490(3)	3645(1)	9400(4)	54(2)
C(15)	799(5)	3186(3)	932(8)	95(4)
C(16)	6604(4)	4401(2)	7960(5)	49(3)
O(16)	6952(3)	5005(1)	8787(4)	73(2)
C(17)	4705(6)	3961(3)	8728(8)	124(5)
O(17)	5516(3)	3828(1)	7826(4)	66(2)
C(18)	3400(6)	3677(4)	7738(9)	163(6)

strahlung können nach Entfernen des Lösungsmittels folgende Zwischenprodukte im rohen Reaktionsgemisch nachgewiesen werden:

a) *11-Oxatricyclo[7.3.2.0<sup>10,13</sup>]tetradeca-1(12),9(14)-dien-13,14-dicarbon säure-dimethylester (3b)*: – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Benzol, Varian VXR 300): δ = 1.20–1.50 (m, 10H, 5 CH<sub>2</sub>), 1.98 (ddd, *J* = 13.7, 11.5, 3.6 Hz, 1H an C-2), 2.07 (dddd, *J* = 12.8, 5.6, 2.5, 0.7 Hz, 1H an C-8), 2.47 (td, *J* = 12.5, 3.3 Hz, 1H an C-8), 2.68 (dddd, *J* = 13.7, 5.0, 3.0, 0.9 Hz, 1H an C-2), 3.43, 3.46 (2s, 6H, 2 CH<sub>3</sub>), 5.13 (d, *J* = 1.4 Hz, 1H, 10-H), 5.98 (dt, *J* = 1.4, 0.7 Hz, 1H, 12-H). – <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]Benzol, Varian VXR 300): δ = 169.64, 162.93, 161.00 (3s, 2 C=O, C-9 oder C-14), 147.48 (d, *J* = 190 Hz, C-12), 141.22 (s, C-9 oder C-14), 121.90 (s, C-1), 85.16 (d, *J* = 173 Hz, C-10), 61.17 (s, C-13), 51.72, 51.23 (2q, 2 CH<sub>3</sub>), 27.51 (t, C-8), 25.82 (t, C-2), 26.88, 24.75, 23.33, 21.91, 21.67 (5t, C-3, -4, -5, -6, -7).

b) *12-Oxatricyclo[7.4.1.0<sup>11,14</sup>]tetradeca-1(13),9(10)-dien-11,14-dicarbon säure-dimethylester (4a)*: <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Benzol, Varian VXR 300): δ = 0.50–2.50 (m, 14H, 7 CH<sub>2</sub>), 3.36, 3.39 (2s, 6H, 2 CH<sub>3</sub>), 5.83 (t, *J* = 1.2 Hz, 1H, 10-H), 6.17 (t, *J* = 1.2 Hz, 1H, 13-H). – <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]Benzol, Varian VXR 300): δ = 169.63, 168.69 (2s, 2 C=O), 165.73 (s, C-9), 148.37 (d, *J* = 190 Hz, C-13), 129.91 (d, C-10), 119.24 (s, C-1), 90.37, 73.01 (2s, C-14, -11), 51.94, 51.60 (2q, 2 CH<sub>3</sub>), 29.07, 27.39, 27.09, 27.07, 26.30, 25.27, 24.20 (7t, 7 CH<sub>2</sub>).

c) *Dihydrofuran 5b*: – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Benzol, Varian VXR 300): δ = 4.94 (s, breit), 5.92 (s, breit). – <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]Benzol, Varian VXR 300): δ = 145.28 (d), 81.80 (d).

d) *HPLC-Trennung*: Das nach 2stdg. Bestrahlung von **1d** erhaltene Reaktionsgemisch liefert als sechste Fraktion (*R<sub>f</sub>* = 0.13) ein 1:4-Gemisch **6b/7b**.

e) *9-Formyltricyclo[7.2.1.0<sup>10,12</sup>]dodeca-1(11)-en-10,11-dicarbon säure-dimethylester (6b)*: – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Benzol, Varian VXR 300): δ = 1.00–2.50 (m, 13H, 6 CH<sub>2</sub>, 1H an C-2), 2.80 (dd, *J* = 18.5, 11.0 Hz, 1H an C-2), 2.86 (t, *J* = 0.5 Hz, 1H, 12-H), 3.44, 3.51 (2s, 6H, 2 CH<sub>3</sub>), 9.38 (d, *J* = 1.0 Hz, 1H, CHO). – <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]Benzol, Varian VXR 300): δ = 193.99 (dd, *J* = 186 Hz, C=O an C-9), 170.03, 165.31, 161.73 (3s, C=O an C-11, C=O an C-10, C-1 oder C-11), 128.37 (s, C-1 oder C-11), 79.37 (d, *J* = 22 Hz, C-9), 52.23, 51.04 (2q, 2 CH<sub>3</sub>), 35.90 (d, *J* = 185 Hz, C-12), 35.05 (s, C-10), 29.31, 27.95, 24.15, 21.97, 20.51, 19.73, 18.46 (7t, 7 CH<sub>2</sub>).

Tab. 3. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] in **2a** (Standardabweichungen in Klammern)

C(1)–C(5)	154.8(6)	156.0(4)
C(1)–C(10)	153.1(6)	153.4(6)
C(1)–C(11)	152.2(7)	152.0(7)
C(5)–C(6)	153.8(4)	152.3(7)
C(6)–C(7)	153.5(8)	153.6(6)
C(7)–C(8)	154.4(6)	155.4(4)
C(8)–C(9)	152.7(7)	152.1(7)
C(8)–C(11)	155.8(4)	154.1(7)
C(8)–C(12)	150.0(8)	150.6(6)
C(9)–C(10)	133.4(6)	132.7(7)
C(12)–O(12)	119.5(6)	119.2(7)
C(10)–C(1)–C(11)	99.5(4)	99.6(3)
C(9)–C(8)–C(11)	98.3(3)	98.9(4)
C(8)–C(9)–C(10)	110.1(4)	110.1(4)
C(1)–C(10)–C(9)	109.9(4)	109.5(4)
C(1)–C(11)–C(8)	101.2(3)	101.1(4)
C(8)–C(12)–O(12)	124.6(5)	124.8(3)

Tab. 4. Ortsparameter ( $\times 10^4$ ) und isotrope Temperaturkoeffizienten ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) von **2d** (Standardabweichungen). *U<sub>eq</sub>* wie in Tab. 2

	x	y	z	U
C(1)	1566(1)	1908(2)	61(2)	43(1)
C(2)	1716(1)	2528(2)	-1566(2)	51(1)
C(3)	2148(1)	1398(2)	-2140(2)	59(1)
C(4)	2607(1)	1307(3)	-870(3)	63(1)
C(5)	2467(1)	542(2)	710(2)	57(1)
C(6)	2044(1)	1657(2)	1334(2)	48(1)
C(7)	1897(1)	886(3)	2926(2)	55(1)
C(8)	1433(1)	1819(2)	3497(2)	53(1)
C(9)	1006(1)	2138(2)	2091(2)	47(1)
C(10)	901(1)	347(2)	1133(2)	45(1)
C(11)	1222(1)	202(2)	25(2)	43(1)
C(12)	1221(1)	3303(2)	786(2)	48(1)
C(13)	1271(1)	-1467(2)	-995(2)	46(1)
O(13)	1572(1)	-2687(2)	-663(2)	63(1)
O(14)	950(1)	-1384(2)	-2348(2)	64(1)
C(15)	932(1)	-2980(3)	-3398(3)	82(1)
C(16)	535(1)	-1104(2)	1473(2)	53(1)
O(16)	455(1)	-2499(2)	706(2)	83(1)
O(17)	299(1)	-661(2)	2739(2)	60(1)
C(18)	-87(1)	-1938(3)	3136(3)	68(1)
C(19)	546(1)	3084(2)	2605(2)	60(1)
O(19)	536(1)	3813(2)	3883(2)	78(1)

Tab. 5. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] in **2d** (Standardabweichungen in Klammern)

C(1)–C(11)	153.3(2)	C(6)–C(7)	153.7(3)
C(8)–C(9)	154.3(2)	C(10)–C(11)	133.7(2)
C(1)–C(6)	156.0(2)	C(1)–C(12)	153.6(2)
C(7)–C(8)	153.0(3)	C(9)–C(10)	153.2(2)
C(9)–C(19)	150.6(3)	C(19)–O(19)	119.5(2)
C(1)–C(11)–C(10)	110.5(1)	C(11)–C(1)–C(12)	99.1(1)
C(10)–C(9)–C(12)	98.8(1)	C(9)–C(10)–C(11)	109.8(1)
C(1)–C(12)–C(9)	102.0(1)	C(9)–C(19)–O(19)	124.4(2)

f) *1-Formylbicyclo[7.2.1]dodeca-9(12),10-dien-10,11-dicarbon säure-dimethylester (7b)*: Ca. 150 mg 1:4-Gemisch **6b/7b** in 100 ml Ether werden im Quarz-Photoreaktor 2 h bei Raumtemp. belichtet (dünnenschichtchromatographische Verfolgung). **6b** kann unter diesen Bedingungen nicht in **7b** umgewandelt werden. Gibt man zu einem analogen Ansatz in [D<sub>6</sub>]Benzol 1 mg eines stark sauren Ionenaustauschers<sup>23</sup>, so ist **6b** bereits nach 10 min nicht mehr nachweisbar. Nach Abfiltrieren des Ionenaustauschers und Entfernen des Lösungsmittels isoliert man reines **7b** als hellgelbes Öl. – IR (CHCl<sub>3</sub>, Perkin Elmer FT 1750):  $\tilde{\nu}$  = 2715 cm<sup>-1</sup> (CHO), 1723 (breit, C=O), 1620 (C=C), 1550 (C=C). – UV (Acetonitril, Perkin Elmer 320):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 187 nm (2.57), 198 (2.22, sh), 221 (1.86), 296 (1.51). – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Benzol, Varian VXR 300): δ = 0.60–0.70 (m, 2H), 0.90 (m, 1H), 1.00–1.60 (m, 7H), 2.10–2.30 (m, 3H), 2.49 (ddd, *J* = 13.9, 7.1, 1.9 Hz, 1H an C-8) [zusammen 14H, 7 CH<sub>2</sub>], 3.29, 3.56 (2s, 6H, 2 CH<sub>3</sub>), 5.68 (s, breit, 1H, 12-H), 8.86 (s, 1H, CHO). – <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]Benzol, Varian VXR 300): δ = 192.07 (d, *J* = 184 Hz, C=O an C-1), 165.63, 162.36 (2s, C=O an C-10, C=O an C-11), 154.14, 136.13 (2s, C-10, -11), 147.55 (s, C-9), 138.14 (d, *J* = 174 Hz, C-12), 73.88 (d, *J* = 26 Hz, C-1), 52.04, 51.52 (2q, *J* = 147 Hz, 2 CH<sub>3</sub>), 30.14, 28.85, 27.47, 27.12, 26.76, 24.23, 22.09 (7t, 7 CH<sub>2</sub>).

3) *Versuch zur 300-nm-Umlagerung von 6b in 7b*: Ca. 150 mg 1:4-Gemisch **6b/7b** in 100 ml Ether werden im Pyrex-Photoreaktor 2 h bei Raumtemp. belichtet. **6b** kann unter diesen Bedingungen nicht in **7b** umgewandelt werden.

4) 300-nm-Umlagerung von **7b** in **2d**: Ca. 100 mg **7b** in 50 ml Ether werden im Pyrex-Photoreaktor 1 h bei Raumtemp. belichtet (dünnenschichtchromatographische Verfolgung). Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand NMR-spektroskopisch untersucht. In [ $D_6$ ]Benzol kann nur noch **2d** nachgewiesen werden.

Tab. 6. Ortsparameter ( $\times 10^4$ ) und isotrope Temperaturkoeffizienten ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) von **4b** (Standardabweichungen).  $U_{eq}$  wie in Tab. 2

	x	y	z	U
C(1)	8480(4)	-201(2)	8717(5)	57(2)
C(2)	8437(4)	-965(2)	9118(5)	66(2)
C(3)	8086(4)	-1436(2)	7804(5)	69(2)
C(4)	9058(5)	-1581(3)	6686(6)	101(3)
C(5)	8711(7)	-1923(3)	5148(7)	120(3)
C(6)	7980(6)	-1524(3)	4151(8)	116(3)
C(7)	8370(5)	-778(3)	3805(7)	101(2)
C(8)	7413(4)	-329(2)	3245(5)	67(2)
C(9)	7708(4)	431(2)	3110(5)	67(2)
C(10)	8068(4)	766(2)	4633(5)	60(2)
C(11)	7104(4)	795(2)	5803(4)	49(1)
C(12)	5929(4)	805(2)	5733(4)	55(1)
C(13)	5768(3)	878(2)	7474(4)	47(1)
O(14)	5305(2)	283(1)	8221(3)	56(1)
C(15)	6244(4)	-132(2)	8634(4)	55(2)
C(16)	7309(4)	121(2)	8349(4)	48(1)
C(17)	7170(3)	816(2)	7578(4)	45(1)
C(18)	7873(4)	1383(2)	8322(5)	52(1)
O(18)	8682(3)	1671(2)	7714(4)	86(1)
O(19)	7495(3)	1536(2)	9703(3)	70(1)
C(20)	8072(5)	2093(3)	10506(6)	90(2)
C(21)	5200(4)	1517(2)	8078(5)	54(2)
O(21)	4530(3)	1528(2)	9143(4)	75(1)
O(22)	5535(3)	2071(1)	7327(3)	68(1)
C(23)	5105(5)	2725(2)	7858(6)	93(2)

Tab. 7. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] in **4b** (Standardabweichungen in Klammern)

C(11)–C(17)	153.4(5)	C(13)–O(14)	142.2(5)
C(15)–C(16)	132.8(6)	C(11)–C(12)	133.2(6)
C(12)–C(13)	152.3(5)	C(13)–C(17)	159.4(5)
O(14)–C(15)	137.4(5)	C(16)–C(17)	150.6(5)
C(12)–C(11)–C(17)	94.4(3)	O(14)–C(13)–C(17)	106.8(3)
C(11)–C(12)–C(13)	95.3(3)	C(12)–C(13)–C(17)	85.0(3)
C(11)–C(17)–C(13)	85.1(3)	C(13)–C(17)–C(16)	100.8(3)

### C. Röntgenstrukturanalysen<sup>23)</sup>

Vermessen wurden farblose, transparente Einkristalle der in Tab. 1 angegebenen Größen, die durch langsames Kristallisieren aus den vorstehend beschriebenen Lösungsmitteln erhalten worden waren. Die Zellparameter wurden auf der Basis von 15 Reflexen auf einem Syntex-P3-Vierkreisdiffraktometer bestimmt. Die Reflexintensitäten wurden nach dem  $\omega$ -Verfahren (Molybdänstrahlung, Graphitmonochromator) mit einem Scanbereich von  $1^\circ$  und einer Scangeschwindigkeit zwischen  $0.5$  und  $29.3 \text{ Grad} \cdot \text{min}^{-1}$  in Abhängigkeit von der Höhe der Reflexintensität gemessen. Bei  $2\Theta_{\text{max}} = 55^\circ$  wurde die in Tab. 1 angegebene Anzahl beobachteter Reflexe  $hkl$  [ $F > 3\sigma(F)$ ] erhalten, die zur Strukturbestimmung verwendet wurde. Auswertung: Rechenanlage Eclipse S/250. Die Strukturen wurden mit Hilfe Direkter Methoden gelöst. Die Verfeinerungen der Parameter wurden mit der Methode der kleinsten Quadrate vorgenommen und führten bei anisotroper Beschreibung zu den in Tab. 1 angegebenen R-Werten. Die Lagen der Wasser-

stoffatome wurden geometrisch berechnet und mit isotroper Beschreibung bei den Verfeinerungen berücksichtigt.

CAS-Registry-Nummern

**1a**: 77733-74-5 / **1b**: 99082-00-5 / **1c**: 105210-11-5 / **1d**: 102652-08-4 / **1e**: 91572-97-3 / **2a**: 117465-55-1 / **2b**: 105210-13-7 / **2c**: 105234-71-7 / **2d**: 117369-65-0 / **3a** (COOH statt COOCH<sub>3</sub> an C-12, H statt COOCH<sub>3</sub> an C-13): 105210-14-8 / **3a** (H statt COOCH<sub>3</sub> an C-13): 117341-79-4 / **3b**: 117341-83-0 / **4a**: 117341-84-1 / **4b**: 117341-80-7 / **5a**: 117469-30-4 / **5b**: 117341-85-2 / **6a**: 117341-81-8 / **6b**: 117341-87-4 / **7a**: 117341-82-9 / **7b**: 117341-86-3 / 3,4-Furandicarbonsäure: 3387-26-6 / [2,5-<sup>2</sup>H<sub>2</sub>]Furan-3,4-dicarbonsäure: 117341-77-2 / [2,5-<sup>2</sup>H<sub>2</sub>]Furan-3,4-dicarbonsäure-dimethylester: 117341-78-3 / 3,6-Hexanooxepin-4-carbonsäure: 105307-31-1 / 3,6-Hexanooxepin-4-carbonsäure-methylester: 117465-56-2

- XXII. Mitteilung: W. Tochtermann, M. Haase, R. Dibbern, *Tetrahedron Lett.* **29** (1988) 189.
- P. de Mayo (Ed.), *Rearrangements in Ground and Excited States*, Vol. 3, Academic Press, New York 1980; H. G. O. Becker (Hrsg.), *Einführung in die Photochemie*, 2. Aufl., Thieme Stuttgart 1983.
- A. Sczostak, F. Sönnichsen, W. Tochtermann, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *Tetrahedron Lett.* **26** (1985) 5677.
- <sup>4a)</sup> W. Tochtermann, P. Rösner, *Chem. Ber.* **114** (1981) 3725. — <sup>4b)</sup> J. Liebe, C. Wolff, C. Krieger, J. Weiss, W. Tochtermann, *Chem. Ber.* **118** (1985) 4144.
- W. Tochtermann, G. Olsson, C. Vogt, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1523.
- G. Olsson, *Dissertation*, Univ. Kiel, 1988.
- F. Sönnichsen, U. Schlösser, geplante *Dissertationen*, Univ. Kiel, 1988.
- A. Sczostak, *Dissertation*, Univ. Kiel, 1985.
- L. A. Paquette, J. H. Barrett, R. P. Spitz, R. Pitcher, *J. Am. Chem. Soc.* **87** (1965) 3417; L. A. Paquette, J. H. Barrett, *ibid.* **88** (1966) 1718; Nguyen Trong Anh, *Die Woodward-Hoffmann-Regeln und ihre Anwendung*, Verlag Chemie, Weinheim 1972; D. Seebach, *Fortschr. Chem. Forsch.* **11** (1969) 177.
- M. Stiles, U. Burckhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964) 3396; L. E. Salisbury, *J. Org. Chem.* **43** (1978) 4987; J. Meinwald, H. Tsuruta, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 5877; H. E. Zimmerman, J. D. Robbins, J. Schantil, *ibid.* **91** (1969) 5878.
- G. D. Andrews, J. E. Baldwin, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 4851.
- N. J. Turro, V. Ramamurthy, R. M. Pagni, J. A. Butcher jr., *J. Org. Chem.* **42** (1977) 92; siehe auch S. Hoz in *The Chemistry of the Cyclopropyl Group* (Z. Rappoport, Ed.), Vol. 2, S. 1121–1192, John Wiley & Sons, New York 1987.
- A. F. Becknell, J. A. Berson, R. Srinivasan, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 1076; W. Adam, T. Oppenländer, G. Zang, *ibid.* **107** (1985) 3921.
- P. Scribe, C. Nouet, J. Wiemann, *Tetrahedron Lett.* **50** (1970) 4375; P. Scribe, J. Wiemann, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1971**, 2268; H. Wamhoff, *Chem. Ber.* **105** (1972) 748; H. Giezendanner, H. J. Rosenkranz, H.-J. Hansen; H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* **56** (1973) 2588; K. Ohkata, T. Isako, T. Hanafusa, *Chem. Ind. (London)* **1978**, 274; N. Kizilkilic, H.-P. Schuchmann, C. von Sonntag, *Can. J. Chem.* **58** (1980) 2819; Y. Inoue, N. Matsumoto, T. Hakushi, *J. Org. Chem.* **46** (1981) 2267; H. Frauenrath, T. Philipps, *Liebigs Ann. Chem.* **1985**, 1303; W. Adam, T. Oppenländer, *Angew. Chem.* **98** (1986) 659, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 641.
- G. D. Andrews, J. E. Baldwin, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 4853.
- J. A. Saba, J. L. Fry, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 533; K. B. Wiberg, S. R. Kass, *ibid.* **107** (1985) 988; K. B. Wiberg, S. R. Kass, K. C. Bishop, *ibid.* **107** (1985) 896; J. K. Brauman, L. E. Ellis, E. E. van Tamelen, *ibid.* **88** (1966) 846.
- F. Sönnichsen, *Diplomarbeit*, Univ. Kiel, 1985.
- H. Parlar, *Chem.-Ztg.* **107** (1983) 357; Y. Tobe, T. Iseki, K. Ka-kiuchi, Y. Odaira, *Tetrahedron Lett.* **25** (1984) 3895.
- J. Hunger, C. Wolff, W. Tochtermann, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **119** (1986) 2698.
- W. Tochtermann, U. Vagt, G. Snatzke, *Chem. Ber.* **118** (1985) 1996.
- W. Tochtermann, M. Haase, *Chem. Ber.* **117** (1984) 2293.
- Lewatit SC 104 H der Fa. Bayer, Leverkusen.
- Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53029, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden. [235/88]