

Freisetzung und Abfangreaktionen von 1-Oxa-2,3-cyclohexadien

Manfred Christl* und Martin Braun

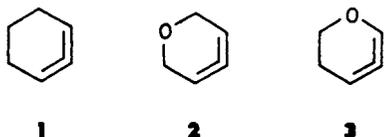
Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg,
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Eingegangen am 23. März 1989

Key Words: Allenes, six-membered, cyclic / 1-Oxa-2,3-cyclohexadiene / 3,5,6,6a-Tetrahydro-2H-cyclobuta[b]pyrans / 4,4a,5,8-Tetrahydro-3H-2-benzopyrans / 3,5,8,8a-Tetrahydro-2H-1-benzopyran

Umsetzung von 6,6-Dichlor-2-oxabicyclo[3.1.0]hexan (**4a**) in Styrol mit *n*-Butyllithium lieferte neben Polystyrol und 1-Chlor-1-phenylhexan (**6**) in geringer Ausbeute die Tetrahydrocyclobutapyrane **5**, die Abfangprodukte des aus **4a** generierten 1-Oxa-2,3-cyclohexadiens (**3**). Das unbeständige 6,6-Dibrom-2-oxabicyclo[3.1.0]hexan (**4b**) wurde bei -60°C erzeugt und bei -30°C mit Methylithium in Gegenwart von Styrol umgesetzt, woraus die Produkte **5** mit 24% Ausbeute hervorgingen. Als bei 20°C beständige Quelle für **3** erwies sich *exo*-6-Brom-*endo*-6-fluor-2-oxabicyclo[3.1.0]hexan (**9**), das aus 2,3-Dihydrofuran und Bromfluorcarben mit 25% Ausbeute bereitet wurde. Behandlung von **9** in Styrol, α -Methylstyrol, 1,3-Butadien, 2,3-Dimethyl-1,3-butadien, Furan und 2,5-Dimethylfuran mit Methylithium ergab Abfangprodukte von **3** mit Ausbeuten von 31–80%. Dabei entstanden mit den Styrolen und überwiegend auch mit den 1,3-Butadienen [2+2]-Cycloaddukte als Diastereomeregemische, nämlich **5**, **12**, **13** und **15**. Die Furane lieferten ausschließlich [4+2]-Cycloaddukte (**17** und **18**), die 1,3-Butadiene nur mit einem kleinen Anteil (**14** und **16**). [2+2]- und [4+2]-Cycloadditionen zeigen eine unterschiedliche Chemo-selektivität. Während erstere die Enol-ether-Doppelbindung von **3** nutzen, finden letztere an der vom Sauerstoffatom entfernteren Doppelbindung statt. Das als 1:1-Gemisch aus *exo*- und *endo*-Isomeren anfallende Produkt **5** lieferte beim Erhitzen auf 150°C ein 20:1:1-Gemisch aus *exo*- und *endo*-**5** sowie dem Strukturisomeren **19**. Thermolyse des 2:1-Gemisches aus **13** und **14** erbrachte ein 2:1-Gemisch aus **14** und dem Tetrahydro-1-benzopyran **20**.

Im Rahmen unserer Untersuchungen von Sechsring-Allenen¹⁾ haben wir kürzlich erstmals ein Heteroderivat des 1,2-Cyclohexadiens (**1**), nämlich 1-Oxa-3,4-cyclohexadien (**2**), durch Abfangreaktionen mit aktivierten Olefinen nachgewiesen^{1d)}. In **2** kann das Sauerstoffatom das Allen-System nur indirekt beeinflussen, weshalb die Ähnlichkeit der Cycloadditionen von **1** und **2** nicht überrascht. Dagegen ist in 1-Oxa-2,3-cyclohexadien (**3**), dem Isomeren von **2**, das Sauerstoffatom Substituent am Allen-System. Dadurch ergibt sich für **3** eine im Vergleich zu **2** erniedrigte Symmetrie. Die Verschiedenheit der Doppelbindungen in **3** wird durch ein freies Elektronenpaar am Sauerstoffatom verstärkt. So besitzt eine Doppelbindung Enol-ether-Charakter, während die andere eher den Doppelbindungen von **2** ähnlich sein sollte. Daher war eine unterschiedliche Reaktivität der Doppelbindungen von **3** in Cycloadditionen zu erwarten.



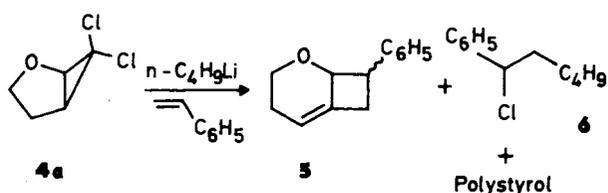
Generation and Interception of 1-Oxa-2,3-cyclohexadiene

The reaction of 6,6-dichloro-2-oxabicyclo[3.1.0]hexane (**4a**) in styrene with *n*-butyllithium gave mainly polystyrene and 1-chloro-1-phenylhexane (**6**) but afforded the tetrahydrocyclobutapyrans **5**, the trapping products of 1-oxa-2,3-cyclohexadiene (**3**) generated from **4a**, only in low yield. The unstable 6,6-dibromo-2-oxabicyclo[3.1.0]hexane (**4b**) was generated at -60°C and treated with methylithium at -30°C in the presence of styrene providing the products **5** in 24% yield. Prepared from 2,3-dihydrofuran and bromofluorocarbene in 25% yield, *exo*-6-bromo-*endo*-6-fluoro-2-oxabicyclo[3.1.0]hexane (**9**) is a stable source for **3**. Thus, treatment of **9** in styrene, α -methylstyrene, 1,3-butadiene, 2,3-dimethyl-1,3-butadiene, furan, and 2,5-dimethylfuran with methylithium furnished interception products of **3** in 31–80% yield. [2+2] Cycloadducts, i.e. **5**, **12**, **13**, and **15**, were formed as mixtures of diastereomers with the styrenes and as main products also with the 1,3-butadienes. The furans gave [4+2] cycloadducts exclusively (**17** and **18**), the 1,3-butadienes only to a minor extent (**14** and **16**). [2+2] and [4+2] Cycloadditions display different chemo-selectivity. Whereas the former utilize the enol ether double bond, the latter take place at the double bond more remote from the oxygen. Formed from **3** as a 1:1 mixture of diastereomers, the product **5** gave a 20:1:1 mixture of *exo*-**5**, *endo*-**5**, and the structural isomer **19** on heating at 150°C . Thermolysis of the 1:1 mixture of **13** and **14** furnished a 2:1 mixture of **14** and the tetrahydro-1-benzopyran **20**.

Die reaktive Zwischenstufe **2** läßt sich nach der Doering-Moore-Skattebøl-Methode aus 6,6-Dibrom- oder 6,6-Dichlor-3-oxabicyclo[3.1.0]hexan mit Methyl- oder *n*-Butyllithium erzeugen^{1d)}. Da 6,6-Dichlor-2-oxabicyclo[3.1.0]hexan (**4a**) beschrieben ist²⁾, wollten wir **3** auf analogem Weg generieren und mit zugesetzten Reagenzien abfangen.

A. Ergebnisse

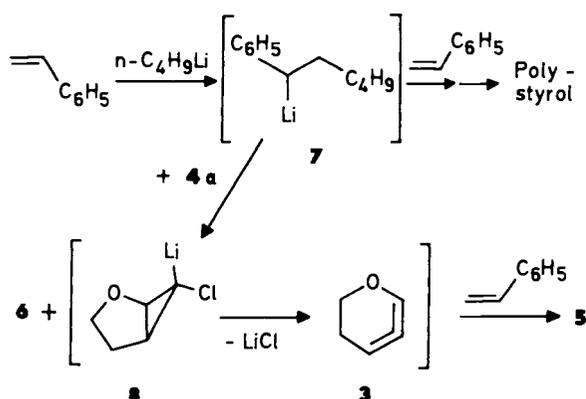
Tatsächlich erbrachte die Umsetzung von **4a** in Styrol mit *n*-Butyllithium die diastereomeren [2+2]-Cycloaddukte **5** des Allens **3** an Styrol, jedoch belief sich die Ausbeute der durch Destillation und Chromatographie isolier-



ten Substanz (*exo-5:endo-5* \approx 10:1) nur auf 7%. Neben Polystyrol fiel 1-Chlor-1-phenylhexan (**6**) als Hauptprodukt an. Im Rohprodukt (keine Destillation, keine Chromatographie) lagen *exo-5*, *endo-5* und **6** im Verhältnis von ca. 1:1:3 vor.

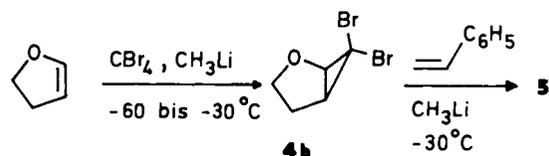
Zwei Ursachen kommen in Frage, um das unterschiedliche Verhältnis *exo:endo-5* in Roh- und Reinprodukt zu erklären. Zum einen könnte eine partielle Trennung der Isomeren bei der Destillation aus dem Polystyrol eingetreten sein (bei der Chromatographie verhalten sich *exo-* und *endo-5* sehr ähnlich), d. h. *exo-5* wäre bevorzugt destilliert und *endo-5* wäre überwiegend im Polystyrol geblieben. Zum anderen ist auch die thermische Isomerisierung von *exo-* und *endo-5* in Richtung auf das thermodynamische Gleichgewicht bei der lange dauernden Destillation (100°C, 2 h) aus dem Polystyrol möglich (siehe die Thermolyse des Gemisches von *exo-* und *endo-5* am Ende von Abschnitt A).

Bekanntlich wird Styrol durch *n*-Butyllithium polymerisiert³⁾. Dabei erzeugt der erste Schritt 1-Phenylhexyllithium (**7**), das weitere Styrolmoleküle anlagert oder aber in Gegenwart von **4a** diesem ein Chlorokation entzieht, woraus **6** und der Carbenoid-Vorläufer **8** von **3** hervorgehen. Der direkte Weg zu **8**, d. h. der Chlor-Lithium-Austausch zwischen **4a** und *n*-Butyllithium, wird auch besprochen, wie die Bildung von **2** aus 6,6-Dichlor-3-oxabicyclo[3.1.0]hexan, wobei in Gegenwart von Styrol dessen Polymerisation nicht in störendem Maß eintritt^{1d)}, reagiert also die Dichlorcyclopropan-Vorstufe **4a** von **3** erheblich langsamer mit *n*-Butyllithium.

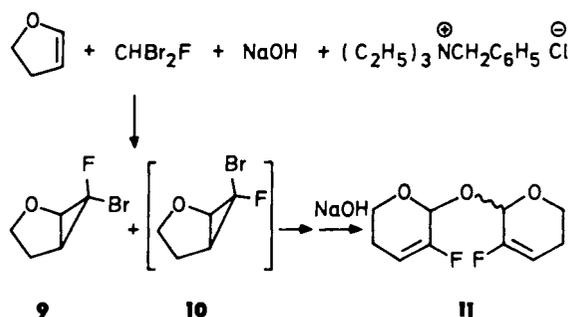


Aus der zu **4a** analogen Dibromverbindung **4b** sollte **3** mit dem weniger nucleophilen Methyllithium, das Styrol nicht polymerisiert, freisetzbare sein. Jedoch kann **4b** wegen seiner raschen Umlagerung nicht isoliert werden²⁾. Um **4b** trotzdem nutzen zu können, brachten wir 2,3-Dihydrofuran bei -60°C mit Dibromcarben, das wir nach Skattebøl⁴⁾ aus Tetrabrommethan und Methyllithium erzeugten, zur Reaktion. Wir setzten dem Gemisch dann bei -30°C Styrol und ein weiteres Äquivalent Methyllithium zu und kamen mit 24% Ausbeute zu einem 1:1-Gemisch aus *exo-* und *endo-5*.

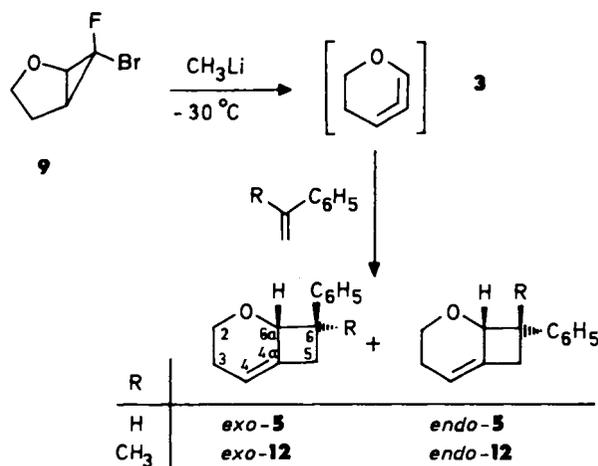
Um eine lagerfähige Vorstufe für **3** zu besitzen, aus der das Allen mit Methyllithium generierbar sein sollte, verban-



den wir die geringe Qualität des Fluorid-Ions als Nucleofug mit der vorzüglichen Fähigkeit der CBr-Gruppe zur Austauschreaktion mit Lithium und bereiteten *exo-6*-Brom-*endo-6*-fluor-2-oxabicyclo[3.1.0]hexan (**9**). Dies gelang ausgehend von 2,3-Dihydrofuran, Dibromfluormethan⁵⁾, Natronlauge und Benzyltriethylammonium-chlorid mit 25% Ausbeute. Neben **9** fiel das Bisacetal **11** an, das aus dem Diastereomeren **10** von **9** durch Umlagerung und anschließende Reaktion mit Natriumhydroxid entsteht. Verbindung **11** wurde erstmals aus 2,3-Dihydrofuran und Chlorfluorcarben in Gegenwart von Natriumhydroxid erhalten²⁾. Wie wir jetzt fanden, handelt es sich bei **11** um ein 2:1-Diastereomergemisch.

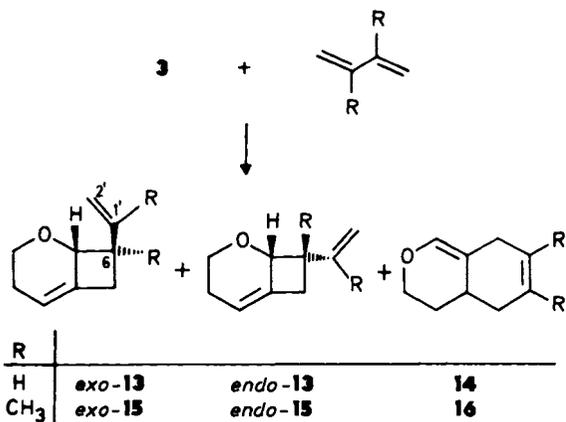


Die Fluorverbindung **9** hielt, was wir uns von ihr im Hinblick auf die Freisetzung von **3** versprochen hatten. In den Abfangreagenzien Styrol, α -Methylstyrol, 1,3-Butadien, 2,3-Dimethyl-1,3-butadien, Furan und 2,5-Dimethylfuran ergab die Behandlung von **9** bei -25 bis -30°C mit Methyllithium in Ether die 3-Addukte **5** und **12**–**18**.

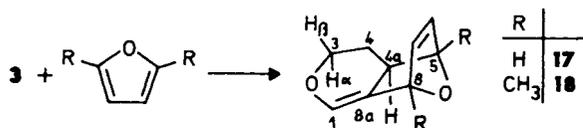


Mit Styrol entstanden *exo-* und *endo-5* zu 54% Ausbeute im Verhältnis 1:1, was mit extremen Verhältnissen bei **1** (3.5:1.0)^{1b)} und **2** (10:1)^{1d)} zu vergleichen ist. Die mit 54%

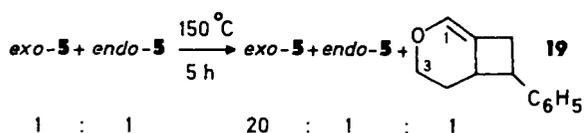
Ausbeute isolierten α -Methylstyrol-Addukte *exo*- und *endo*-**12** lagen im Verhältnis 2,5:1,0 vor. Dieses Verhältnis ist möglicherweise nicht das ursprüngliche, da durch die hohe Badtemperatur bei der Destillation (150°C) schon die Isomerisierung in Richtung des thermodynamischen Gleichgewichts eingetreten sein könnte (siehe unten die Thermolyse von *exo*- und *endo*-**5**).



Aus 1,3-Butadien ging ein 2:1-Gemisch (80%) des [2 + 2]-Cycloaddukts **13** und des [4 + 2]-Cycloaddukts **14** hervor. Bei ersterem dürfte es sich um das *exo*-Isomer handeln; wahrscheinlich war *endo*-**13** in geringer Menge mit-entstanden. 2,3-Dimethyl-1,3-butadien lieferte ein 7:1:1-Gemisch (57%) aus den diastereomeren Cycloaddukten *exo*- und *endo*-**15** und dem [4 + 2]-Cycloaddukt **16**.

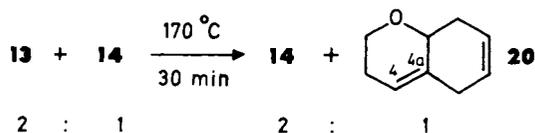


Furan und 2,5-Dimethylfuran nahmen **3** unter ausschließlicher Bildung der [4 + 2]-Cycloaddukte **17** (31%) bzw. **18** (37%) auf. Interessanterweise zeigen [2 + 2]- und [4 + 2]-Cycloadditionen an **3** eine unterschiedliche Chemo-selektivität. Während erstere an der Enolether-Doppelbindung stattfinden, laufen letztere an der vom Sauerstoffatom entfernteren Doppelbindung ab.



Verschiedene Versuche zur Darstellung von **5** aus **9** führten nach destillativer Aufarbeitung zu etwas unterschiedlichen *exo*:-*endo*-Verhältnissen (1,0:1,0 bis 1,2:1,0). Wir vermuteten eine teilweise Isomerisierung durch die thermische Belastung bei der Destillation. Folglich erhitzen wir ein solches Gemisch längere Zeit auf eine Temperatur (150°C, eine niedrigere Temperatur wurde nicht geprüft), bei der sich das Gleichgewicht zwischen den beiden zu *exo*- und *endo*-**5** analogen Styrol-Addukten von **1** schon rasch einstellt^(b).

Dabei entstand mit 63% Ausbeute ein Gemisch aus *exo*- und *endo*-**5** sowie wahrscheinlich ihrem Konstitutionsisomeren **19** im Verhältnis 20:1:1.



Beim Versuch der gaschromatographischen Trennung von **13** und **14** beobachteten wir die vollständige Vinylcyclobutan-Cyclohexen-Umlagerung von **13**. Die Thermolyse des 2:1-Gemisches aus **13** und **14** bei 170°C (eine niedrigere Temperatur wurde noch nicht geprüft) führte mit 96% Ausbeute zu einem 2:1-Gemisch aus **14** und dem Tetrahydro-1-benzopyran **20**. Somit geht **13** etwa zu gleichen Teilen in **14** und **20** über.

B. Interpretation der NMR-Spektren

Die Tabellen 1–4 enthalten die ¹H- und ¹³C-NMR-Daten der Cycloaddukte von **3**. Zunächst läßt die Ähnlichkeit der Parameter auf Strukturen schließen, die denen der entsprechenden Addukte von **1**^(b,c) und **2**^(d) analog sind. Die unterschiedliche Chemo-selektivität bei den Cycloadditionen folgt aus den Signalen der Olefin-Einheit im Dihydropyran-Ring der Produkte. So absorbieren 4-H sowie C-4 und C-4a von **5**, **12**, **13** und **15** bei $\delta = 5.39$ – 5.53 (Tab. 1) bzw. 112,0–114,2 (d) und 136,4–138,6 (s) (Tab. 2). Dagegen erscheinen die Signale von 1-H sowie C-1 und C-8a von **14** und **16**–**18** bei $\delta = 6.33$ – 6.52 (Tab. 3) bzw. 136,2–137,7 (d) und 112,0–118,8 (s) (Tab. 4). Die letzteren chemischen Verschiebungen sprechen eindeutig für Enolether-Einheiten. Das verbreiterte Singulett bei $\delta = 6.32$ im ¹H-NMR-Spektrum des Thermolyseprodukts von **5** interpretieren wir als Hinweis auf **19** (1-H). Weiterhin spricht auch ein Dublett von Doppeldubletts bei $\delta = 4.21$ (ein 3-H-Signal) für **19**, dessen weitere Banden aber durch die von **5** überlagert sein müßten. Durch das 4-H-Signal bei $\delta \approx 5.63$ sowie die C-4- und C-4a-Signale bei $\delta = 117.4$ (d) und 136,1 (s) wird die Konstitution von **20** festgelegt.

Die Zuordnung der Konfiguration der Diastereomeren **5** stützt sich auf die ¹³C-chemischen Verschiebungen aufgrund der bei den entsprechenden 1-Addukten^(b) beobachteten Unterschiede. Bei **13** ist dieses Kriterium nur bedingt anwendbar, da das zweite Diastereomere bisher nicht sicher identifiziert werden konnte. Eindeutige Zuordnungen ergaben sich bei den α -Methylstyrol- und 2,3-Dimethyl-1,3-butadien-Addukten **12** bzw. **15**. Auf die Methyl-C-Atome der 6-Position wirken die γ -gauche-Effekte der Sauerstoffatome nur, wenn die Methylgruppen die *endo*-Position einnehmen, also in *exo*-**12** und *exo*-**15**.

Die Kopplungskonstanten in den ¹H-NMR-Spektren der Tetrahydrocyclobutapyrane in Tab. 1 erlauben eine Aussage zur Konformation dieses bicyclischen Systems. Aus Gründen der Übersichtlichkeit bezieht sich die Benennung der H-Atome (α und β) auf *exo*-**5** und stimmt daher nicht mit den systematischen Namen der *endo*-Verbindungen überein. Multiplizitäten der Banden und Kopplungskonstanten sind nur bei *exo*-**5** angegeben. Soweit bei Abwesenheit von Signalüberlagerungen oder Effekten höherer Ordnung erkennbar, gelten diese Werte mit guter Näherung generell, wobei aufgrund der Verhältnisse in den analogen Hexahydrocyclobutabenzolen^(b,c) bei den Vicinalkopplungen im Vierring Ausnahmen zu vermuten sind (vgl. $J_{6,6a}$ in *endo*-**5**). Die durch die Formel in Tab. 1 repräsentierte Halbsesselform des Sechsrings mit äquatorialer Anel-

lierung des Vierrings steht mit den vicinalen Kopplungskonstanten in Einklang.

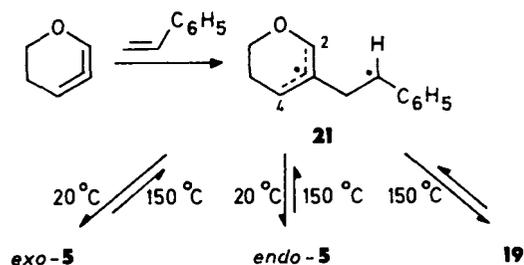
Auch in den Tricyclen **17** und **18** dürfte gemäß der Größe der Vicinalkopplungen (Tab. 3) die Dihydropyran-Einheit in der Halbsesselkonformation vorliegen. Daß 4a-H in **17** die *exo*-Position am Oxanorboren-System besetzt, folgt aus der 4.3-Hz-Kopplung mit 5-H. Im Falle der *endo*-Anordnung von 4a-H wäre besagte Kopplung wegen des etwa 90° messenden Interplanarwinkels erheblich kleiner.

C. Diskussion von Chemo- und Stereoselektivität

Die Umsetzungen der drei 6,6-Dihalogen-2-oxabicyclo-[3.1.0]hexane **4a**, **4b** und **9** mit *n*-Butyl- oder Methylolithium in Gegenwart von Styrol führen zum gleichen Verhältnis *exo*:-*endo*-**5** = 1:1. Somit ist ein guter Hinweis dafür erbracht, daß aus den drei Substraten die gleiche Zwischenstufe **3** in freier Form, d. h. nicht assoziiert mit Lithiumchlorid, -bromid oder -fluorid, generiert wird.

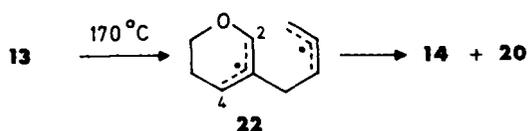
Vermutlich ist die unterschiedliche Chemo- und Stereoselektivität bei [2 + 2]- und [4 + 2]-Cycloadditionen Ausdruck unterschiedlicher Reaktionsmechanismen. Wären die [4 + 2]-Cycloadditionen einstufig, d. h. echte Diels-Alder-Reaktionen, dann sollte gemäß dem Grenzorbital-Konzept⁶⁾ die elektronenreiche Enolether-Doppelbindung von **3** gegenüber den eingesetzten elektronenreichen Dienen die weniger reaktive sein, was mit den Ergebnissen im Einklang steht. Die Konfigurationen von **17** und **18** erfüllen als *endo*-substituierte Oxanorborene die Aldersche *endo*-Regel⁶⁾ und sprechen somit auch für die Einstufen-Reaktion.

Aufgrund früherer Resultate^{1b,7)} betrachten wir die [2 + 2]-Cycloadditionen als zweistufige Prozesse mit Diradikalen wie z. B. **21** als Intermediate. Ob in **21** der Vierring zur Position 2 oder 4 geschlossen wird, ist eine Frage der relativen Größe der Geschwindigkeitskonstanten, da das Gleichgewicht zwischen den Isomeren **5** und **19** unter den Reaktions- und Aufarbeitungsbedingungen noch nicht mobil ist, wie die Thermolyse des **5**-Gemisches beweist.



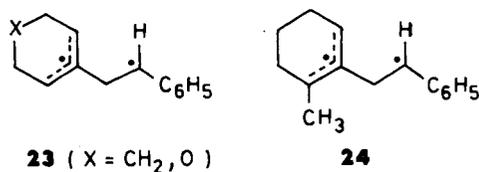
Jedoch stellt sich dieses Gleichgewicht bei 150°C ein. Dabei dürften *exo*- und *endo*-**5** die Vierringe so öffnen, daß wieder das Diradikal **21** entsteht, woraus dann auch **19** hervorgeht. Ob das Verhältnis *exo*:-*endo*-**12** dem Gleichgewicht entspricht, haben wir nicht geprüft. Zweifellos sind aber **13** und **15** Produkte des kinetischen Reaktionsabschlusses, da bei der Thermolyse **13** in **14** und **20** übergeht und für **15** aufgrund des Verhaltens der entsprechenden 1- und 2-Addukte^{1c,d)} die gleichen Ringerweiterungen zu erwarten sind. Bei der Umlagerung von **13** halten wir **22** mit *cis*-konfigurierter Allylradikal-Einheit in der Seitenkette^{1c)}

für die den Produkten unmittelbar vorgelagerte Zwischenstufe. Wie die Bildung von **14** und **20** aus **13** anzeigt, schließt **22** den Ring nicht selektiv. Im Gegensatz zu **21** und zum Diastereomeren von **22** mit *trans*-konfigurierter Allylradikal-Einheit in der Seitenkette, die ja bei -30°C hochregio-selektiv zu **5** bzw. **13** cyclisieren, zeigt **22** bei 170°C keine bevorzugte Reaktivität in der 2-Position. Die Benzopyrane **14** und **20** entstehen sicher irreversibel, da für deren Ringöffnung zu **22** eine Aktivierungsenergie von 55–60 kcal·mol⁻¹ angenommen werden muß, die bei 170°C aber noch nicht zur Verfügung steht. Der Übergang von **13** in **20** (und **14**) ist eine weitere Stütze dafür, daß bei der Bildung von **14** aus **3** und 1,3-Butadien das Diradikal **22** nicht Zwischenstufe sein kann und daher die konzertierte [4 + 2]-Cycloaddition ablaufen sollte.

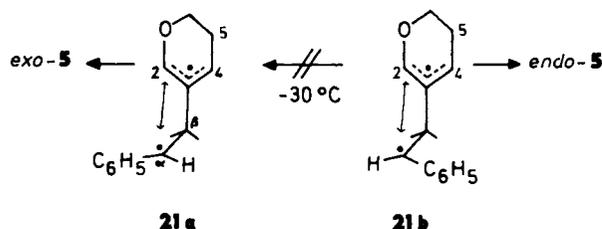


In erster Linie sind zwei Faktoren als Ursache für den ausschließlichen Ringschluß des Diradikals **21** bei -30°C in Position 2 denkbar, nämlich Unterschiede im sterischen Anspruch und in der elektronischen Wirkung der unmittelbaren Nachbarn der Positionen 2 und 4. Aufgrund unserer gegenwärtigen Nachweismöglichkeiten für das Produkt **19** gilt es, einen Vorzug der freien Aktivierungsenthalpie für den Ringschluß in Position 2 gegenüber dem in Position 4 von ca. 2 kcal·mol⁻¹ oder mehr zu diskutieren. Die an C-4 gebundene CH₂-Gruppe ist größer als das Sauerstoffatom an C-2. Ob allerdings der Unterschied ausreicht, um das experimentelle Ergebnis zu erklären, ist fraglich, da der Übergangszustand wegen der mit ca. 30 kcal·mol⁻¹ exothermen Natur des Ringschlusses^{1b)} auf der Basis des Hammond-Prinzips dem Diradikal **21** noch sehr ähnlich sein sollte.

Die gleiche Geschwindigkeit der Bildung beider **5**-Isomeren weist darauf hin, daß sterische Effekte im Übergangszustand keine Rolle spielen. Obwohl *endo*-**5** thermodynamisch weniger stabil ist als *exo*-**5** (stärkere Gruppenhäufung in *endo*-**5**, weil unter sonst gleichen Voraussetzungen die Phenylgruppe und das Sauerstoffatom *cis*-vicinal am Vierring stehen) resultiert daraus keine geringere Bildungsgeschwindigkeit für *endo*-**5**. Es ist also gleichgültig, ob im Übergangszustand das Wasserstoffatom der CHC₆H₅-Gruppe über dem Pyranring liegt (\rightarrow *exo*-**5**) oder die wesentlich voluminösere Phenylgruppe (\rightarrow *endo*-**5**). Diese Verhältnisse weichen von denen bei den Styrol-Additionen an **1** und **2** ab, wo die Zwischenstufen **23** bevorzugt den Ring zu den Produkten mit *exo*-ständiger Phenylgruppe schließen. Das Methylderivat **24** von **23** (X = CH₃) cyclisiert hochselektiv mit dem weniger substituierten Terminus der Allylradikal-Einheit und einer dreifach bevorzugten Bildung des *exo*-phenylsubstituierten Produkts^{1b)}. Interessanterweise gilt die Indifferenz bezüglich der Bildung von *exo*- und *endo*-Produkt nur bei **5**. Bei **13** und **15** sind die *exo*-Isomeren kinetisch erheblich begünstigt.



Den Primärschritt der Addition von **3** an Styrol hat man sich wohl als Angriff von C-3 von **3** auf C- β von Styrol mit den Ebenen der Reaktanden sowie den Ebenen C-3, C- β , C- α und C-2, C-3, C-4 praktisch senkrecht zueinander vorzustellen. Zwei Anordnungen sind möglich, nämlich mit der Phenylgruppe *cis*- oder *trans*-ständig zum Sauerstoffatom, was zum Diradikal **21** in den Konformationen **21a, b** führt. Die Energetik für die Bildung dieser Teilchen sollte gleich sein, weil wegen der großen Distanz zwischen C₆H₅ und Sauerstoffatom bzw. 5-CH₂ eine Wechselwirkung dieser Gruppen nicht vorhanden sein dürfte. Bei den symmetrischen Diradikalen **23** sind die entsprechenden Konformationen enantiomer. Dort läuft der Ringschluß bevorzugt mit dem Allylterminus ab, der *cis* zur Phenylgruppe steht, und den Grund dafür sehen wir in der geringeren Gruppenhäufung im Übergangszustand (H von CHC₆H₅ über dem Sechsring) im Vergleich zur alternativen Cyclisierung (C₆H₅ von CHC₆H₅ über dem Sechsring). Somit sollte mehr *exo*- als *endo*-Produkt entstehen, was mit dem Experiment im Einklang ist^{1b)}.



Das Molekülmodell macht deutlich, daß sich beim methylysubstituierten Diradikal **24** die **21a, b** entsprechenden Konformationen unterschiedlich schnell bilden sollten, weil sich im Falle der *cis*-Anordnung Methyl- und Phenylgruppe sterisch behindern. Den hochselektiven Ringschluß am unsubstituierten Allylende führen wir wieder auf den störenden Raumspruch der Methylgruppe am methylierten Allylterminus zurück. Bekanntlich dimerisieren unsymmetrisch alkylsubstituierte Allylradikale zwar relativ wenig selektiv, jedoch macht man für die etwas langsamere Reaktion mit den substituierten Termini die sterische Hinderung durch die Alkylgruppen verantwortlich^{8,9)}.

Zwei Kohlenstoffradikale, auch Allylradikale, knüpfen eine kovalente Bindung selbst bei erheblicher sterischer Hinderung extrem schnell, d. h. unter Diffusionskontrolle^{10a,11)}. Man muß daher annehmen, daß die Diradikale **21–24** praktisch ohne Aktivierungsenergie cyclisieren. Einmal gebildet, würden also **21a** und **21b** nicht ineinander übergehen, etwa durch Rotation um die C- α –C- β -Bindung, sondern sofort *exo*- bzw. *endo*-**5** liefern, denn anders erscheint die gleich schnelle Bildung dieser Produkte nicht plausibel er-

klärbar. Was bewirkt dann den hochselektiven Ringschluß von **21a, b** zu C-2, wenn sterische Effekte keine Rolle spielen?

Die elektronischen Effekte der Substituenten in den Positionen 2 und 4 von **21** können mit der Stabilisierung eines Radikalzentrums beschrieben werden. Dabei ist ein Alkoxy-substituent um ca. 2 kcal·mol⁻¹ effektiver als eine Alkylgruppe^{10b)}. Das drückt sich in den Spindichten substituierter Allylradikale aus. Alkylreste beeinflussen sie kaum^{10a,12)}, jedoch erhöht eine Methoxygruppe die Spindichte an „ihrem“ Terminus^{10a)}. Somit sollte die Spindichte an C-2 von **21** größer sein als an C-4. Ob dies als Ursache ausreicht, daß der Ringschluß an C-2 selektiv eintritt, ist umstritten, da die Bindungsbildung ja praktisch aktivierungslos erfolgen sollte. Immerhin erklären aber verschiedene Autoren¹³⁾ die Orientierungsphänomene bei der elektrophilen aromatischen Substitution in alternativer Weise mit der bevorzugten Bildung einer kovalenten Bindung zwischen dem Radikalkation des Aromaten und dem aus dem Elektrophil hervorgegangenen Radikal in der Position mit der höchsten Spindichte im Radikalkation.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* gefördert. Wir danken auch Prof. L. Skattebøl, Oslo, und Prof. R. Sustmann, Essen, für wertvolle Hinweise.

Experimenteller Teil

Geräte: Siehe Lit.¹⁴⁾. — Als Siedepunkte sind die Temperaturen des Kugelrohr-Destillationsapparats angegeben.

Reaktion von 6,6-Dichlor-2-oxabicyclo[3.1.0]hexan (4a) mit n-Butyllithium in Gegenwart von Styrol: Zu 5.00 g (32.7 mmol) **4a** in 50 g Styrol wurden innerhalb von 1.5 h bei –25 bis –30 °C unter Stickstoff und Rühren 40.0 mmol *n*-Butyllithium (20 ml 2.0 M in Hexan) getropft. Unter weiterem Rühren ließ man die Temp. innerhalb von 30 min auf 0 °C ansteigen, gab vorsichtig 50 ml Wasser zu, trennte die Phasen, extrahierte die wäßrige Phase dreimal mit je 50 ml Ether, trocknete die vereinigten organischen Phasen mit Na₂SO₄ und engte i. Vak. bei 20 °C ein. Nachdem überschüssiges Styrol bei 55 °C/20 Torr abdestilliert worden war, destillierten bei 100 °C (Bad)/0.1 Torr 2.90 g einer farblosen Flüssigkeit, die laut ¹H-NMR-Spektrum im wesentlichen aus *1-Chlor-1-phenylhexan (6)* und *3,5,6,6a-Tetrahydro-6-phenyl-2H-cyclobuta[b]pyran (5)* bestand, aus dem umfangreichen Rückstand (Polystyrol, die Destillation dauerte ca. 2 h). Durch Blitzchromatographie an SiO₂ (0.063–0.200 mm, Säule 30 × 2.5 cm, Pentan/Essigester, 19:1) wurden die Komponenten getrennt und durch Destillation bei 100 °C (Bad)/0.1 Torr rein erhalten: 2.01 g (31%) **6** und 410 mg (7%) **5**. Das ¹³C-NMR-Spektrum zeigte das Vorliegen von *exo*-**5** und *endo*-**5** im Verhältnis von ca. 10:1 an. — Spektroskopische und analytische Daten von **5**: Siehe unten und Tab. 1, 2. — **6**: MS (70 eV): *m/z* (%) = 198, 196 (1, 4) [M⁺], 161 (21), 160 (15), 125 (20), 117 (46), 115 (20), 105 (17), 104 (42), 91 (100). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.86 (m, CH₃), 1.16–1.57 (m; 6H), 1.90–2.20 (m; 2H), 4.82 (dd, *J*_{1,2} = 6.6 und 7.9 Hz; 1-H), 7.16–7.39 (m; C₆H₅). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 13.9 (q; C-6), 22.4 (t; C-5), 26.7 (t; C-3), 31.2 (t; C-4), 40.0 (t; C-2), 63.8 (d; C-1), 126.9 (*o*-C), 128.1 (*p*-C), 128.5 (*m*-C), 142.0 (*ipso*-C).

C₁₂H₁₇Cl (196.7) Ber. C 73.27 H 8.71 Gef. C 73.46 H 8.86

In einem weiteren Versuch wurde 1-Chlorbutan als Reaktionsprodukt nachgewiesen und das ursprüngliche Verhältnis *exo* : *endo*

5 bestimmt. Dazu hydrolysierte man nach vollendeter Reaktion zunächst nicht, sondern verdampfte die flüchtigen Anteile (hauptsächlich Hexan, das Solvens von *n*-Butyllithium) bei 20°C i. Vak. und kondensierte sie in einer gekühlten Vorlage. Das ¹H-NMR-Spektrum dieser Flüssigkeit zeigte neben den Banden von Hexan (intensiv) und Styrol (wenig intensiv) das charakteristische 1-H₂-Signal von 1-Chlorbutan. Auf Zusatz von einigen mg authentischen 1-Chlorbutans war die Intensität dieses Signal erhöht. Die nichtflüchtigen Anteile des Reaktionsgemisches wurden wie oben hydrolysiert. Man extrahierte dann mit Ether und engte die getrockneten Extrakte bei 20°C i. Vak. ein, zur Entfernung des überschüssigen Styrols bei 0.01 Torr. Die Signale bei δ = 4.42, 4.70 und 4.82 (daneben zahlreiche weitere und intensivere Banden) im 250-MHz-¹H-NMR-Spektrum des Rückstands ließen auf das Vorliegen von *exo*-**5**, *endo*-**5** und **6** im Verhältnis von ca. 1:1:3 schließen.

(6 α ,6 α)- und (6 α ,6 β)-3,5,6,6a-Tetrahydro-6-phenyl-2H-cyclobuta[b]pyran (*exo*-**5** und *endo*-**5**) aus nicht isoliertem 6,6-Dibrom-2-oxabicyclo[3.1.0]hexan (**4b**): Die Lösung von 7.00 g (100 mmol) 2,3-Dihydrofuran und 16.55 g (49.9 mmol) Tetrabrommethan in 50 ml Ether wurde auf -60°C gekühlt. Bei dieser Temp. tropfte man unter Stickstoff und Rühren innerhalb von 50 min 52.5 mmol Methyllithium¹⁵¹ (75 ml, 0.7 M in Ether) zu und brachte dann das Gemisch während 30 min unter weiterem Rühren auf -30°C. Man gab 20.0 g (192 mmol) Styrol zu und rührte dann bei -30°C innerhalb von 45 min weitere 52.5 mmol Methyllithium (75 ml 0.7 M in Ether) ein. Während 1 h weiteren Rührens brachte man das Gemisch auf 20°C, setzte vorsichtig 30 ml Wasser zu, trennte die Phasen, extrahierte die wäßrige Phase dreimal mit je 30 ml Ether, trocknete die vereinigten Etherphasen mit Na₂SO₄ und engte i. Vak. ein, zur Entfernung des überschüssigen Styrols bei 20°C/0.1 Torr. Aus dem Rückstand destillierten bei 100°C (Bad)/0.1 Torr 2.22 g (24%) eines farblosen 1:1-Gemisches aus *exo*- und *endo*-**5**. — MS (70 eV): *m/z* (%) = 186 (69) [M⁺], 185 (39), 141 (41), 129 (77), 128 (48), 117 (52), 115 (50), 104 (39), 91 (100), 77 (52), 51 (37), 39 (39). — ¹H-NMR: Tab. 1. — ¹³C-NMR: Tab. 2.

C₁₃H₁₄O (186.3) Ber. C 83.83 H 7.58 Gef. C 83.28 H 7.59

Thermolyse von 5: 980 mg eines 1:1-Gemisches aus *exo*- und *endo*-**5** wurden ohne Lösungsmittel in einem Kugelrohrdestillationsapparat 5 h auf 150°C erhitzt. Dann legte man ein 0.1-Torr-Vak. an und erhielt 620 mg (63%) Destillat, das anhand des ¹H-NMR-Spektrums als 20:1:1-Gemisch aus *exo*-**5**, *endo*-**5** und wahrscheinlich 4,4a,5,6-Tetrahydro-5-phenyl-3H-cyclobuta[c]pyran (**19**) identifiziert wurde. Für **19** sprechen ein br. s bei δ = 6.32 und ein ddd bei 4.21; die weiteren Banden sind durch die von **5** überlagert.

exo-6-Brom-*endo*-6-fluor-2-oxabicyclo[3.1.0]hexan (**9**): Das Gemisch aus 7.01 g (100 mmol) 2,3-Dihydrofuran, 19.2 g (100 mmol) Dibromfluormethan⁵¹ und 400 mg (1.76 mmol) Benzyltriethylammonium-chlorid in 50 ml Dichlormethan kühlte man auf 0°C und tropfte eine auf 0°C gekühlte Lösung von 16.0 g (400 mmol) NaOH in 16 ml Wasser zu. Man rührte dann das im Eisbad gekühlte Gemisch 8 h intensiv, gab 50 ml Wasser zu, filtrierte einen Niederschlag ab, trennte die Phasen des Filtrats, extrahierte die wäßrige Phase dreimal mit je 30 ml Ether, trocknete die vereinigten organischen Phasen mit Na₂SO₄ und engte bei 20°C/20 Torr ein. Aus dem braunen Rückstand destillierten bei 25°C (Bad)/0.01 Torr 4.60 g (25%) farbloses flüssiges **9**, das sich bei 20°C rasch gelb färbte. — MS (70 eV): *m/z* (%) = 182, 180 (3, 3) [M⁺], 153 (28), 151 (27), 101 (100), 77 (43), 71 (36), 53 (88), 51 (54), 39 (30), 29 (28), 27 (44). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.24–2.35 (m; 4-H₂, 5-H), 3.81 (m, J_{3,F} ≈ 5 Hz) und 4.23 (m, J_{3,F} ≈ 3 Hz) (J_{3,3} ≈ 8 Hz, 3-H₂), 4.07 (≈ d, J_{1,5} ≈ 6 Hz; 1-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 26.1 (t; C-4),

33.3 (dd, J_{C,F} = 12.2 Hz; C-5), 66.3 (dd, J_{C,F} = 10.4 Hz; C-1), 71.6 (td, J_{C,F} = 9.7 Hz; C-3), 81.7 (d; J_{C,F} = 326.3 Hz; C-6).

C₉H₆BrFO (181.0) Ber. C 33.18 H 3.34 Gef. C 32.79 H 3.37

Aus dem Destillationsrückstand gewann man durch Behandlung mit Methanol 3.85 g (35%) *Bis*(3-fluor-5,6-dihydro-2H-pyran-2-yl)ether (**11**) als farblose Kristalle mit Schmp. 64–71°C (Lit.²¹ 70–72°C). Laut ¹H-NMR-Spektrum lag ein 2:1-Diastereomeren-gemisch vor. — ¹H-NMR (CDCl₃) des Hauptisomeren: δ = 2.02 (dm) und 2.44 (m) (J_{5,5} = 17.1 Hz; 5-H₂), 3.76 (ddd, J_{6,6} = 11.3, J_{5,6} = 6.0 und 2.4 Hz) und 3.95 (td, J_{5,6} = 11.8 und 3.6 Hz; 6-H₂), 5.31 (br. s; 2-H), 5.52 (ddd, J_{4,F} = 14.6, J_{4,5} = 5.9 und 2.5 Hz; 4-H). Die Banden des Nebenisomeren sind in Lage (Δδ < 0.07 ppm) und Form denen des Hauptisomeren sehr ähnlich. Lediglich das 2-H-Signal (δ = 5.20) ist etwas stärker verschoben. — ¹³C-NMR (CDCl₃), Hauptisomeres/Nebenisomeres: δ = 23.2/23.2 (td, J_{C,F} = 4.5 Hz; C-5), 57.5/58.1 (t; C-6), 88.2/93.2 (dd, J_{C,F} = 36.5 Hz; C-2), 103.8/103.6 (dd, J_{C,F} = 11.8 Hz; C-4), 154.7/154.7 (d, J_{C,F} = 260.2 Hz; C-3).

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Cycloaddukte von 1-Oxa-2,3-cyclohexadien (3) aus 9: 2.50 g (13.8 mmol) **9** wurden in 140 mmol Abfangreagenz gelöst. Man kühlte die Mischung auf -25 bis -30°C und tropfte unter Stickstoff und Rühren innerhalb von 30 min 25.0 mmol Methyllithium (25.0 ml 1.0 M in Ether) zu. Innerhalb von 40 min ließ man dann unter weiterem Rühren die Temp. auf 0°C steigen, versetzte vorsichtig mit 20 ml Wasser, trennte die Phasen, extrahierte die wäßrige Phase dreimal mit je 30 ml Ether, trocknete die vereinigten organischen Phasen mit Na₂SO₄ und engte i. Vak. ein. Die Überschüsse an schwerer flüchtigen Abfangreagenzien wie Styrol und α-Methylstyrol wurden unter Erhitzen bei 20 Torr abdestilliert. Die Produkte destillierte man dann im Ölpumpenvakuum aus dem Rückstand.

exo- und *endo*-**5**: Abfangreagenz Styrol; 54% Ausbeute, Verhältnis *exo*-**5**:*endo*-**5** = 1.0:1.0.

(6 α ,6 α)- und (6 α ,6 β)-3,5,6,6a-Tetrahydro-6-methyl-6-phenyl-2H-cyclobuta[b]pyran (*exo*-**12** und *endo*-**12**): Abfangreagenz α-Methylstyrol; 54% Ausbeute, farblose Flüssigkeit mit Sdp. 150°C (Bad)/0.1 Torr. Aus dem ¹H-NMR-Spektrum ergab sich das Verhältnis *exo*-**12**:*endo*-**12** = 2.5:1.0. — MS (70 eV): *m/z* (%) = 200 (91) [M⁺], 185 (46), 155 (71), 143 (49), 141 (42), 129 (71), 128 (65), 115 (62), 105 (81), 97 (40), 91 (59), 77 (100), 51 (52), 41 (59), 39 (60). — ¹H-NMR: Tab. 1. — ¹³C-NMR: Tab. 2.

C₁₄H₁₆O (200.3) Ber. C 83.96 H 8.05 Gef. C 83.62 H 8.21

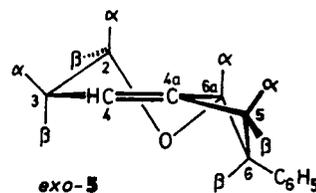
3,5,6,6a-Tetrahydro-6-vinyl-2H-cyclobuta[b]pyran (**13**) und 4,4a,5,8-Tetrahydro-3H-2-benzopyran (**14**): Abfangreagenz 1,3-Butadien; 80% Ausbeute, farblose Flüssigkeit mit Sdp. 25°C (Bad)/0.01 Torr. Aus den NMR-Spektren ergab sich das Verhältnis **13**:**14** = 2:1. Ein Satz kleiner Banden läßt darauf schließen, daß auch das Stereoisomer von **13** vorlag. Aufgrund der Position dieser Signale ist anzunehmen, daß das Hauptisomer *exo*-**13** ist. Das Verhältnis *exo*-**13**:**14**:*endo*-**13** wäre dann ca. 2.0:1.0:0.1. — MS (70 eV): *m/z* (%) = 136 (99) [M⁺], 108 (27), 107 (31), 91 (56), 80 (28), 79 (100), 78 (31), 77 (48), 41 (31), 39 (41), 27 (28). — ¹H-NMR: **13**: Tab. 1; **14**: Tab. 3. — ¹³C-NMR: **13**: Tab. 2; **14**: Tab. 4.

C₉H₁₂O (136.2) Ber. C 79.37 H 8.88

13 + **14**: Gef. C 79.09 H 9.09

14 + **20**: Gef. C 78.98 H 9.10

Thermolyse des Gemisches aus 13 und 14: 500 mg eines 2:1-Gemisches aus **13** und **14** wurden ohne Lösungsmittel in einem Kugelrohrdestillationsapparat 30 min auf 170°C erhitzt. Dann ließ man auf 50°C abkühlen, legte ein 0.1-Torr-Vak. an und erhielt



Tab. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Chemische Verschiebungen (δ -Werte) und Kopplungskonstanten (Hz) von 3,5,6,6a-Tetrahydro-2H-cyclobuta[b]pyranen in CDCl_3

Nr.	2-H $_{\alpha}$	2-H $_{\beta}$	3-H $_{\alpha}$	3-H $_{\beta}$	4-H	5-H $_{\alpha}$	5-H $_{\beta}$	6-H	6a-H	weitere Protonen
<i>exo-5</i> ^{a)}	3.67 ddd	3.97 ddd	1.98 dm	2.33 br.m	5.49 m	2.65 ^{b)} ddm	2.94 ^{b)} ddm	3.30 ≈td	4.42 m	7.12 - 7.34 (C ₆ H ₅) m
<i>endo-5</i> ^{d)}	3.57 - 3.75		≈1.98	2.20	5.53	2.71	2.96	≈3.65	4.70	7.12 - 7.34 (C ₆ H ₅)
<i>exo-12</i>	3.73	4.00	1.97	2.35	5.55	2.79 ^{b)}	2.55 ^{b)}	--	4.50	7.09 - 7.43 (C ₆ H ₅), 1.32 (s; CH ₃)
<i>endo-12</i>	3.23 ^{b)}	3.50 ^{b)}	1.83 - 1.97		5.41	2.48 ^{c)}	3.09 ^{c)}	--	4.44	7.09 - 7.43 (C ₆ H ₅), 1.57 (s; CH ₃)
13 ^{e)}	3.55 - 4.00		1.45 - 2.45		5.40	1.85	2.85		4.16	5.02 (dm, $J_{1',2'} = 10.2$), ^{f)}
<i>exo-15</i>	3.70	3.95	1.97	2.33	5.50	2.58 ^{b)}	2.23 ^{b)}	--	4.22	4.68 (qui, $J = 0.7$), 4.73 (qui, $J = 1.5$) (2'-H ₂); ^{g)}
<i>endo-15</i>	3.53 - 4.00		1.90 - 2.40		5.39	≈2.3 ^{b)}	2.80 ^{b)}	--	4.22	4.82 (br.s), 4.88 (qui, $J = 1.4$) (2'-H ₂); ^{h)}

^{a)} $J_{2,2} = 11.5$, $J_{2\alpha,3\alpha} = 4.5$, $J_{2\alpha,3\beta} = 10.0$, $J_{2\beta,3\alpha} = 2.2$, $J_{2\beta,3\beta} = 6.2$, $J_{3,3} = 17$, $J_{5,5} = 13$, $J_{5,6} = 8.4$ und 9.4 , $J_{6,6a} = 6.8$. Die komplexe Multiplizität der 3-H₂-Signale spricht für Vicinalkopplungen zu 4-H sowie Homoallylkopplungen zu 5-H₂ und / oder 6a-H (1 - 3 Hz). Darüber hinaus dürfte 4-H Allylkopplungen zu 5-H₂ und 6a-H aufweisen (1 - 3 Hz). - ^{b,c)} Zuordnung austauschbar. - ^{d)} $J_{6,6a} = 8.4$. - ^{e)} Wegen der Überlagerung der meisten Banden durch jene von **14** ist die sichere Zuordnung nur bei einigen Signalen möglich. - ^{f)} 5.08 (dm, $J_{1',2'} = 16.6$) (2'-H₂); 5.95 (ddd, $J_{6,1'} = 5.9$; 1'-H). - ^{g)} 1.13 (s; 6-CH₃), 1.73 (m; 1'-CH₃). - ^{h)} 1.38 (s; 6-CH₃), 1.83 (m; 1'-CH₃).

Tab. 2. $^{13}\text{C-NMR}$ -Chemische Verschiebungen (δ -Werte) von 3,5,6,6a-Tetrahydro-2H-cyclobuta[b]pyranen in CDCl_3 . Zur Zuordnung standen off-resonance-entkoppelte Spektren zur Verfügung

Nr.	C-2	C-3	C-4	C-4a	C-5	C-6	C-6a	weitere C-Atome
<i>exo-5</i>	63.4	25.0	112.4	136.8	33.2	46.2	81.7	126.2 (<i>p</i> -C), 126.5 (<i>o</i> -C), 128.2 (<i>m</i> -C), 141.9 (<i>ipso</i> -C)
<i>endo-5</i>	63.3	24.8	113.6	138.6	32.8	43.2	76.6	126.2 (<i>p</i> -C), 127.8 und 127.9 (<i>o</i> -, <i>m</i> -C), 139.9 (<i>ipso</i> -C)
<i>exo-12</i>	63.5	25.2	114.2	137.0	39.8	47.4	81.4	125.1 (<i>o</i> -C), 125.6 (<i>p</i> -C), 128.1 (<i>m</i> -C), 149.6 (<i>ipso</i> -C), ^{a)}
<i>endo-12</i>	62.6	24.8	113.3	136.7	38.6	47.9	83.4	125.8 (<i>p</i> -C), 127.4 und 127.6 (<i>o</i> -, <i>m</i> -C), 141.7 (<i>ipso</i> -C), ^{b)}
13	63.3	24.9	112.0	137.1	32.0	44.7	80.2	114.5 (C-2'), 138.5 (C-1')
<i>exo-15</i>	63.5	25.2	113.8	136.4	38.6	48.6	80.2	18.0 und 18.5 (2 CH ₃), 108.1 (C-2'), 151.3 (C-1')
<i>endo-15</i>	63.2	25.0	112.8	c)	38.0	c)	83.9	21.4 und 26.8 (2 CH ₃), 110.0 (C-2'), 145.0 (C-1')

^{a)} 22.4 (CH₃). - ^{b)} 30.1 (CH₃). - ^{c)} Wegen zu geringer Intensität nicht beobachtet.

Tab. 3. $^1\text{H-NMR}$ -Chemische Verschiebungen (δ -Werte) und Kopplungskonstanten (Hz) von 4,4a,5,8-Tetrahydro-3H-2-benzopyranen in CDCl_3

Nr.	1-H	3-H $_{\alpha}$	3-H $_{\beta}$	4-H $_{\alpha}$	4-H $_{\beta}$	4a-H	5-H	8-H	6-H	7-H	CH ₃
14	6.35	3.55 - 4.00		1.45	-----			2.85	5.56 - 5.68		--
16	6.33	3.52 - 4.00		1.55	-----			2.75	--	--	1.61
17 ^{a)}	6.52	3.75	4.12	1.95	0.60	2.52	5.05	5.09	5.95	6.33	--
	br.d	ddd	ddd	dm	tdd	dt	dm	br.s	dd	br.dd	
18 ^{b)}	6.43	3.75	4.15	1.90	0.63	2.31	--	--	5.77	6.13	1.56, 1.64

^{a)} $J_{1,4a} = 2.3$, $J_{3,3} = 11.2$, $J_{3\alpha,4\beta} = 2.8$, $J_{3\alpha,4\alpha} = 12.5$, $J_{3\beta,4\alpha} = 1.8$, $J_{3\beta,4\beta} = 4.3$, $J_{4,4} = 12.5$, $J_{4\alpha,4a} = 4.4$, $J_{4\beta,4a} = 11.6$, $J_{4a,5} = 4.3$, $J_{5,6} = 1.6$, $J_{6,7} = 5.6$, $J_{7,8} = 1.9$; zum Teil mehrere Kopplungen ≤ 1 Hz sind erkennbar bei 1-H 3-H $_{\alpha}$, 4-H $_{\alpha}$, 4a-H, 5-H, 7-H und 8-H. - ^{b)} Die Kopplungskonstanten sind praktisch gleich denen von **17**.

482 mg (96%) farbloses Destillat, das anhand der NMR-Spektren als 2:1-Gemisch aus **14** und 3,5,8a-Tetrahydro-2H-1-benzopyran (**20**) identifiziert wurde. - $^1\text{H-NMR}$ von **20** (CDCl_3): $\delta = 1.77 - 3.00$ (m; 6H), 3.65 (ddd, $J = 11.0, 8.6, 4.0$ Hz) und 3.88 (über-

lagert durch Banden von **14**) (2-H₂), 4.31 (m; 8a-H), 5.52 - 5.74 (m; 4-, 6-, 7-H). - $^{13}\text{C-NMR}$ von **20** (CDCl_3): $\delta = 25.8$ (t; C-3), 32.7 und 32.9 (jeweils t; C-5, -8), 62.6 (t; C-2), 71.8 (d; C-8a), 117.4 (d; C-4), 123.8 und 125.6 (jeweils d; C-6, -7), 136.1 (s; C-4a).

Tab. 4. ^{13}C -NMR-Chemische Verschiebungen (δ -Werte) von 4,4a,5,8-Tetrahydro-3H-2-benzopyranen in CDCl_3 . Zur Zuordnung standen off-resonance-entkoppelte Spektren zur Verfügung

Nr.	C-1	C-3	C-4	C-4a	C-5	C-6	C-7	C-8	C-8a	CH_3
14	137.7	63.4	29.5	28.3	28.4	125.7 ^{a)}	126.2 ^{a)}	33.5	112.8	--
16	137.1	63.5	29.5	28.9	34.7	124.6 ^{a)}	124.9 ^{a)}	40.1	113.9	18.4, 18.8
17 ^{b)}	137.5	65.2	26.1	36.4	81.4	126.2	136.1	77.8	112.0	--
18	136.2	64.9	25.3	43.8	87.9	130.1	139.7	85.1	118.8	15.4, 17.6

^{a)} Zuordnung austauschbar. - ^{b)} Zuordnung durch 2D- ^{13}C , ^1H -Korrelation.

(6 α ,6 α)- und (6 α ,6 α \beta)-3,5,6,6a-Tetrahydro-6-methyl-6-(2-propenyl)-2H-cyclobuta[b]pyran (exo-15 und endo-15) und 4,4a,5,8-Tetrahydro-6,7-dimethyl-3H-2-benzopyran (16): Abfangreagenz 2,3-Dimethyl-1,3-butadien; 57% Ausbeute, farblose Flüssigkeit mit Sdp. 25°C (Bad)/0.01 Torr. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigte, daß ein 7:1:1-Gemisch aus exo-15, endo-15 und 16 vorlag. - MS (70 eV): m/z (%) = 164 (87) [M^+], 149 (100), 121 (34), 119 (54), 107 (31), 93 (67), 91 (58), 79 (31), 77 (30), 41 (43), 39 (30). - ^1H -NMR: 15: Tab. 1; 16: Tab. 3. - ^{13}C -NMR: 15: Tab. 2; 16: Tab. 4.

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}$ (164.2) Ber. C 80.44 H 9.82 Gef. C 80.01 H 10.14

(4 α ,5 α ,8 α)-4,4a,5,8-Tetrahydro-5,8-epoxy-3H-2-benzopyran (17): Abfangreagenz Furan; 31% Ausbeute, farblose Flüssigkeit mit Sdp. 50°C (Bad)/0.01 Torr. - IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 1675 cm^{-1} (C=C). - MS (70 eV): m/z (%) = 150 (55) [M^+], 148 (36), 120 (39), 92 (40), 91 (100), 77 (34), 66 (36), 65 (44), 39 (70), 29 (32), 28 (35). - ^1H -NMR: Tab. 3. - ^{13}C -NMR: Tab. 4.

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$ (150.2) Ber. C 71.98 H 6.71 Gef. C 72.40 H 7.09

(4 α ,5 α ,8 α)-4,4a,5,8-Tetrahydro-5,8-dimethyl-5,8-epoxy-3H-2-benzopyran (18): Abfangreagenz 2,5-Dimethylfuran; 37% Ausbeute, farblose Flüssigkeit mit Sdp. 70°C (Bad)/0.01 Torr. - IR (Film): ν = 1643 cm^{-1} (C=C). - MS (70 eV): m/z (%) = 178 (38) [M^+], 135 (97), 118 (29), 117 (28), 107 (33), 105 (37), 91 (74), 79 (54), 77 (35), 43 (100), 41 (30), 39 (32). - ^1H -NMR: Tab. 3. - ^{13}C -NMR: Tab. 4.

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (178.2) Ber. C 74.13 H 7.92 Gef. C 73.80 H 8.26

CAS-Registry-Nummern

3: 121055-33-2 / 4a: 24765-58-0 / exo-5: 121029-47-8 / endo-5: 121029-48-9 / 6: 71434-68-9 / 9: 121029-50-3 / 11 (Isomer 1): 121029-51-4 / 11 (Isomer 2): 121029-52-5 / exo-12: 121029-53-6 / endo-12: 121029-54-7 / 13: 121029-57-0 / exo-13: 121029-55-8 / endo-13: 121029-56-9 / exo-15: 121029-59-2 / endo-15: 121029-

60-5 / 16: 121029-61-6 / 17: 121029-62-7 / 18: 121029-63-8 / 19: 121029-49-0 / 20: 121029-58-1 / $\text{PhCH}=\text{CH}_2$: 100-42-5 / CHBr_2F : 1868-53-7 / $\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2$: 106-99-0 / 2,3-Dihydrofuran: 1191-99-7 / α -Methylstyrol: 98-83-9 / 2,3-Dimethyl-1,3-butadien: 513-81-5 / Furan: 110-00-9 / 2,5-Dimethylfuran: 625-86-5

- ¹⁾ ^{1a)} M. Christl, M. Braun in *Strain and Its Implications in Organic Chemistry* (A. de Meijere, S. Blechert, Hrsg.), S. 121, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 1989. - ^{1b)} M. Christl, M. Schreck, *Chem. Ber.* **120** (1987) 915. - ^{1c)} M. Christl, M. Schreck, *Angew. Chem.* **99** (1987) 474; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 449. - ^{1d)} M. Schreck, M. Christl, *Angew. Chem.* **99** (1987) 720; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 690.
- ²⁾ E. V. Dehmlow, K. Franke, *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 1456.
- ³⁾ A. Echte in *Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie*, 4. Aufl., Bd. E 20,2, S. 962, Thieme, Stuttgart 1987.
- ⁴⁾ L. Skattebøl, *Tetrahedron Lett.* **1961**, 167; *Acta Chem. Scand.* **17** (1963) 1683. Vgl. auch K. G. Untch, D. J. Martin, N. T. Castellucci, *J. Org. Chem.* **30** (1965) 3572; R. M. Cory, L. P. J. Burton, R. G. Pecherle, *Synth. Commun.* **9** (1979) 735.
- ⁵⁾ M. Schlosser, G. Heinz, *Chem. Ber.* **104** (1971) 1934.
- ⁶⁾ J. Sauer, R. Sustmann, *Angew. Chem.* **92** (1980) 773; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 779.
- ⁷⁾ S. Harnos, S. Tivakornpannarai, E. E. Waali, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 3701.
- ⁸⁾ P. S. Engel, D. J. Bishop, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 2148.
- ⁹⁾ R. Klein, R. D. Kelley, *J. Phys. Chem.* **79** (1975) 1780.
- ¹⁰⁾ *Substituent Effects in Radical Chemistry* (H. G. Viehe, Z. Janousek, R. Merényi, Hrsg.), Reidel, Dordrecht 1986. - ^{10a)} R. Sustmann, *ebenda*, S. 143. - ^{10b)} R. Merényi, Z. Janousek, H. G. Viehe, *ebenda*, S. 301.
- ¹¹⁾ B. Giese, *Radicals in Organic Synthesis: Formation of Carbon-Carbon Bonds*, S. 4, Pergamon Press, Oxford 1986.
- ¹²⁾ J. K. Kochi, P. J. Krusic, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 7157.
- ¹³⁾ E. B. Pedersen, T. E. Petersen, K. Torssell, S.-O. Lawesson, *Tetrahedron* **29** (1973) 579. J. K. Kochi, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1331; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1227.
- ¹⁴⁾ M. Christl, R. Nusser, C. Herzog, *Chem. Ber.* **121** (1988) 309.
- ¹⁵⁾ Wir verwendeten bromidfreies Methylolithium von CHEMETALL.

[99/89]