

Studien im Umfeld der Oxanorbornadien → Oxepin-Isomerisierung. Eine intramolekulare Dien/Enon-[4 + 2]-Photocycloaddition[☆]

Markus Wollenweber^a, Hans Fritz^a, Greta Rihs^b und Horst Prinzbach^{a*}

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg i. Br., Institut für Organische Chemie und Biochemie^a,
Albertstraße 21, W-7800 Freiburg i. Br.

Ciba-Geigy AG^b,
CH-4002 Basel

Eingegangen am 10. April 1991

Key Words: Oxanorbornadiene → oxepine isomerization, limitations / [6 + 4] Troponone dimerization / Diene enone [4 + 2] photocycloaddition, intramolecular / Oxaquadricyclanes, X-ray structure, thermolysis

Photochemical Transformations, 76¹⁾. – Studies in the Area of the Oxanorbornadiene → Oxepine Isomerization. An Intramolecular Diene/Enone [4 + 2] Photocycloaddition

At room temperature, the "troponone-annulated" oxanorbornadiene **2b** dimerizes regio- and stereospecifically to give a [6 + 4] adduct (**5**). Direct photoexcitation of this adduct induces intramolecular diene/enone [4 + 2] addition to **16** followed by a [2 + 2] cycloaddition to provide the dodecacycle **17**. An X-ray crystal structure analysis of **17** documents the influence of the heteroatom and of the quasi-bisected ester functions on

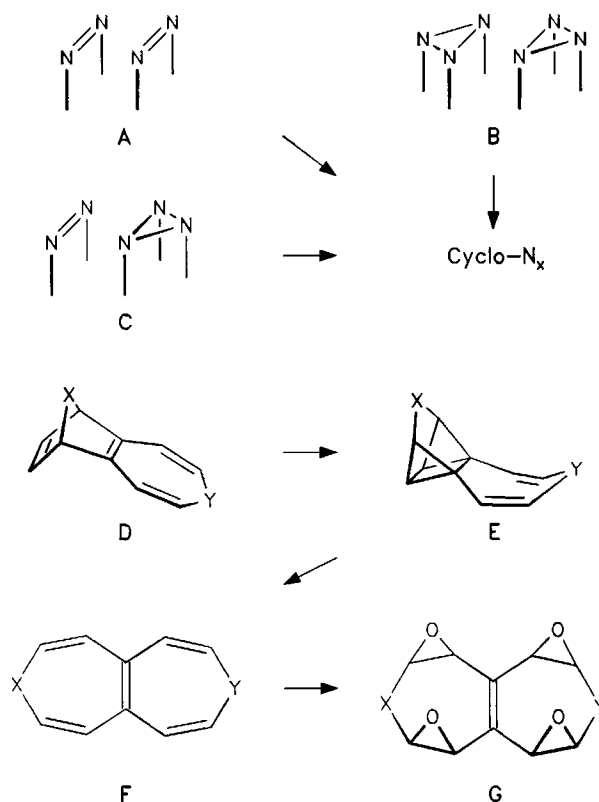
the length of the three types of oxaquadricyclane—three-membered ring bonds. Direct and sensitized excitation of **2b**, **c** produces polymers; yet, after changing the troponoid chromophore (**9**, **10**) oxaquadricyclane formation takes place (**13**, **14**). In the thermolysis of the annulated oxaquadricyclanes (**13**, **14**) the different cyclopropane C—C bonds are cleaved at a comparable rate.

Kinetisch stabilisierte, gesättigte Ringe aus N-Atomen (Cyclo-N_x, x = 3–6) sind das Ziel mehrerer von uns bearbeiteter Projekte^{1,2)}. Eines davon beinhaltet den Aufbau rigider, *syn*-periplanarer Bisazo- (**A**), Bistriaziridin- (**B**) und Azo-triaziridin-Gerüste (**C**) über (Dihetero)Heptalene **F** bzw. deren all-*syn*-Tetroxide **G**. Als variabler Zugang zu solchen F/G-Bausteinen mit geeigneten XY-Ringgliedern (C=O³⁾, C=CR₂³⁾, O⁴⁾, NR⁵⁾) konnte die (Hetero)Norbornadien → (Hetero)Tropiliden-Route (**D** → **E** → **F** → **G**) gelten⁶⁾. Über orientierende Aktivitäten im Bereich der Oxagerüste D/E (X = O, Y = C=O) – auf die G-Gerüste hin letztlich nicht weiterverfolgt – wird hier berichtet; damit werden frühere Arbeiten von uns^{2–5)}, von Tochtermann et al.⁶⁾ sowie Nakazawa und Murata et al.⁷⁾ zu diesem Thema ergänzt. Zusätzliche Aspekte betreffen eine effiziente intramolekulare Dien/Enon-Photocycloaddition (→ **16**) und die Röntgenstrukturanalyse eines anellierten Oxaquadricyclans (**17**).

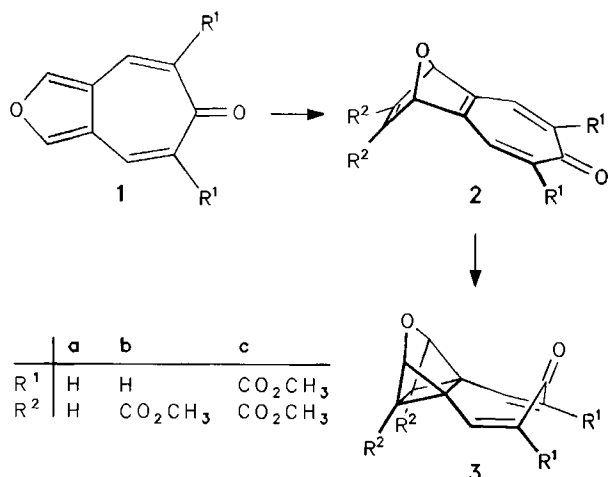
„Tropon-anellierte“ Oxanorbornadiene

Zu den ursprünglich projektierten E-Intermediaten gehören die „Tropon-anellierten“ Oxaquadricyclan-dicarbonsäureester **3b**, **c**, welche analog früheren Beispielen^{4,6)} über die [π₂ + π₂]-Photocycloaddition in den Oxanorbornadienen **2b**, **c** angestrebt wurden. Ausgangsverbindungen sollten die Furotropone **1a**, **c** sein, von denen **1a**⁸⁾ beschrieben war. Die Route über **1** zu **2** schien vielseitiger und effizienter als die von den japanischen Autoren⁷⁾ verfolgte Cycloaddition zwischen 4,5-Didehydrotropon und Furanen (5°C; 27% **2b**).

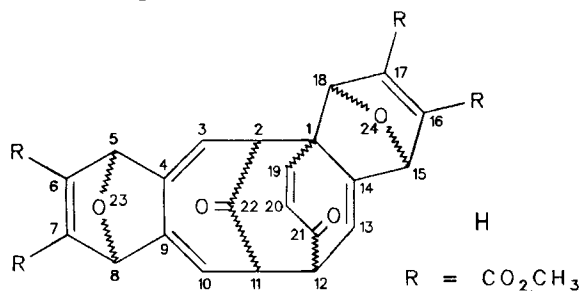
Unsicher war indes, inwieweit die schon früher notierte⁷⁾ ausgeprägte pericyclische Reaktivität der Oxanorborna-



dien- und Tropon-Teilstrukturen in **2** abträglich sein würden.

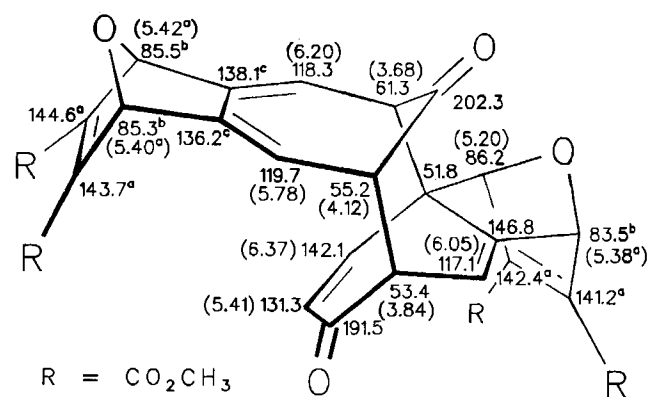
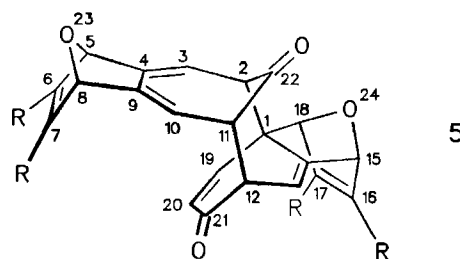
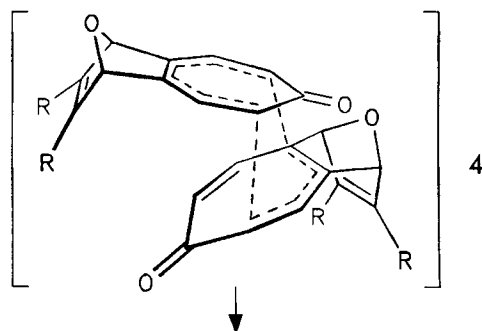


Furotropon **1a**, von dem mit Tetracyanethylen kein Addukt erhalten werden konnte⁸⁾, setzt sich mit Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester (ADM, 1.2 Äquivalente) bei 80 °C in Toluol nur langsam um; laut DC- und ¹H-NMR-Kontrolle tritt nur ein Produkt auf, das nach praktisch quantitativem Umsatz (9 h) in Ausbeuten von 80–85% kristallin isoliert wird. Dabei handelt es sich indes nicht um das [4 + 2]-Addukt **2b**, sondern um ein einheitliches Dimer von **2b** (Schmp. 210 °C, Zers.), welches oberhalb ca. 100 °C Cycloreversion zu **2b** erleidet. Im CI-Massenspektrum ist dementsprechend auch nur das zu [M/2 + 1] gehörige Signal [*m/z* = 289 (100%), **2b** + 1] ausgewiesen. Die Struktur als Heptacyclo[10.6.3.1^{2,11}.1^{5,8}.1^{15,18}.0^{1,14}.0^{4,9}]tetracosahexaen **H**⁹⁾, resultierend aus einer bei nicht-annelierten Troponen eher ungewöhnlichen [6 + 4]-Addition¹⁰⁾ über **4**, basierte primär auf der relativ kurzwelligen UV-Absorption [CH₃-CN; λ_{max} (ε) = 230 nm (19060); ε₃₅₀ ≈ 160] und der durch Entkopplungs- und NOE-Experimente gesicherten Zuordnung der 12 ¹H- und 22 ¹³C-NMR-Signale passender Intensität und Multiplizität.



Für den Addukttyp **H** kamen je nach *anti/syn*-Verknüpfung an den Brückenköpfen C1–C2 und C11–C12 und Orientierung der Etherbrücken vier *syn*- und vier *anti*-Strukturen in Frage. NOE-Messungen ermöglichen keine eindeutige Unterscheidung zwischen *anti*- oder *syn*-Addition; aufgrund der großen Kopplung von ca. 10 Hz (MMX: 10.7 Hz) zwischen 11-H und 12-H (δ = 4.12; 3.84) sind die aus der *syn*-Addition resultierenden Isomeren, bei denen die Kopp-

lung erheblich kleiner sein sollte (MMX: 3.5 Hz), zuverlässig ausgeschlossen. Das *anti*-Addukt **5**, bei dessen Bildung **2b** als *endo*-6π- und *exo*-4π-Partner fungiert (**4**), könnte von sekundären Orbitalwechselwirkungen profitieren; möglicherweise ist frühzeitig auf dem Weg von **2b** über **4** zu **5** auch eine bindende O-/C=O-Wechselwirkung hilfreich.

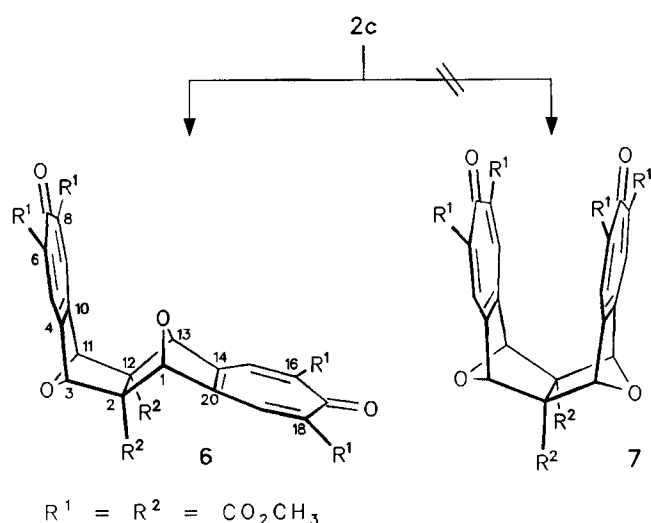


¹³C{¹H}-NMR-Daten (CDCl₃); a, b, c: wechselseitig vertauschbar

Der Sicherung der Struktur **5** diente der Versuch, eine [4 + 2]-Cycloaddition zwischen der Enon- und der räumlich benachbarten 1,3-Dien-Untereinheit (Transannularabstände C3–C19 und C10–C20: 3.03 bzw. 3.19 Å; MMX) herbeizuführen. Von Hochtemperatur-Reaktionen (140–200 °C) zwischen Troponen und Tropilidenen sind analoge Cycloadditionen bekannt¹¹⁾. Das Vorhaben scheiterte daran, daß bei höheren Temperaturen nur die Cycloreversion zu **2b** zum Zuge kommt; nach kurzzeitigem Erhitzen (15 min) einer entgasten ca. 3.5 · 10⁻³ M *o*-Xylol-Lösung von **5** auf 145 °C liegt ein Gemisch aus 20% **2b**⁷⁾ und 78% **5** vor, das chromatographisch getrennt werden kann. Das auf diese Weise isolierte, bekannte **2b**⁷⁾ ist als hochverdünnte Lösung (ca.

10^{-3} M) bei -28°C haltbar, dimerisiert jedoch in Substanz oder konzentrierter Lösung bei Raumtemperatur innerhalb von Minuten einheitlich zu **5**.

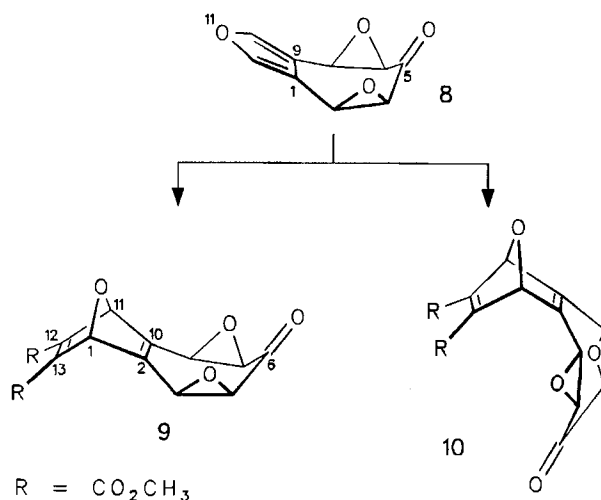
Bei der Umsetzung des 3,5-disubstituierten Furotropons **1c** mit ADM zum [4 + 2]-Addukt **2c** verhindern die Substituenten im Troponenteil die bei **2b** rasche [6 + 4]-Dimerisierung; abträglich wird hier aber die für aktivierte Oxanorbornadiene wie **2c** vielfach beobachtete dienophile Qualität^{12,13} (vgl. **28**), hier die [4 + 2]-Addition des Produkts **2c** an Startverbindung **1c**. Bei großem Überschuß an ADM (5 Äquivalente, Toluol, $5 \cdot 10^{-2}$ M, 80°C) werden nach Totalumsatz (17 h) durch Kristallisation bzw. Chromatographie neben 61% des Addukts **2c** (gelbliche Kristalle, Schmp. 197°C) immer noch 26% des Folgeprodukts **6** [hellgelbe Kristalle, Schmp. 210°C (Zers.)], bei Unterschluß an ADM (0.5 Äquivalente) praktisch nur **6** (86%) isoliert. Die Struktur von **6** als C_s -symmetrisches *anti*-Addukt wird im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum durch das Auftreten von jeweils zwei Signalen für die olefinischen Protonen der Tropon-Teilstrukturen bzw. für die Protonen an den Etherbrückenköpfen sowie durch drei Signale für die Methoxycarbonyl-Gruppen belegt. Das Massenspektrum von **6** weist als größtes Signal nur das mit $m/z = 404$ für das Dienophil **2c** aus. Keines der möglichen isomeren Addukte, insbesondere nicht das *syn,endo*-Isomer **7**, ist neben **6** nachweisbar. **7** wäre als Face-to-face-Ditropon-Substrat bzw. als Vorstufe für auf anderem Weg nicht erreichte Face-to-face-Dioxadibenzo-Substrate¹⁴) für uns von Wert gewesen.



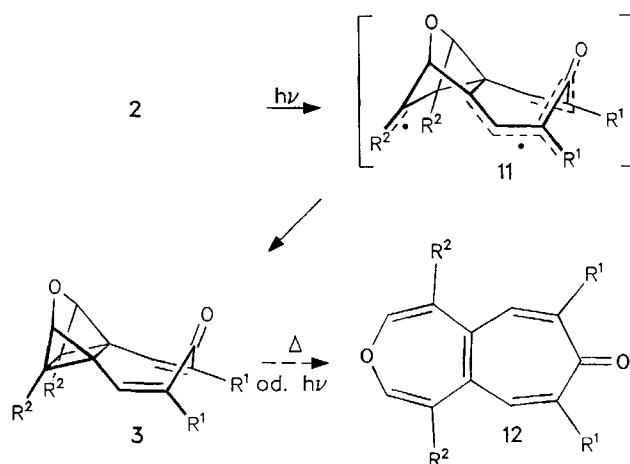
Mit den aus *cis*-Diepoxid **8** (hergestellt durch $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaOH}$ -Oxidation von Furotropon **1a**) und ADM gewonnenen Oxanorbornadien-Derivaten **9** und **10** (90%, 1.6:1-Gemisch, chromatographisch oder durch fraktionierende Kristallisation nicht trennbar) wurden zwei weitere Substrate für die photochemische Studie bereitgestellt.

Oxanorbornadien \rightarrow Oxaquadricyclan-Isomerisierungen

Die Oxanorbornadien \rightarrow Oxaquadricyclan-[2 + 2]-Photocycloaddition **2** \rightarrow **3** ist bei den speziellen Substitutionsverhältnissen nicht trivial; Komplikationen waren insofern



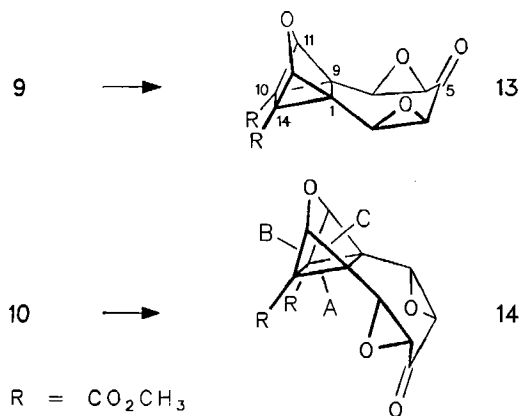
angezeigt, als nach Anellierung des Oxanorbornadien-Grundgerüsts bei direkter und bevorzugt bei indirekter Anregung der Di- π -methan-Weg¹⁵) konkurrieren kann. Die von der japanischen Gruppe⁷) beschriebene direkte Anregung ($\lambda > 270$ nm, Hg-Hochdruckbrenner, Pyrex-Filter, 25°C , 30–60 min) von **2a** ($\lambda_{\text{max}} = 334$ nm; Methanol) führt recht einheitlich zu **12a** (87–93%, 1–2% 6-Hydroxyazulen); dabei ist nicht geklärt, ob das nicht beobachtete Oxaquadricyclan-Intermediat **3a** thermisch oder photochemisch zu **12a** reagiert. Wegen des durch die günstig orientierten Cyclopropanringe verlängerten 4,5-Dihydrotroponchromophors [λ_{max} (ϵ) = 266 nm (2500), $\pi \rightarrow \pi^*$; 339 (33), $n \rightarrow \pi^*$]¹⁶) war für **3b, c** mit intensiver Eigenabsorption oberhalb 270 nm zu rechnen, welche einer selektiven, direkten Anregung von **2b, c** kaum Chancen ließ. Das Ergebnis der Belichtung von Di- (**2b**) und Tetraester (**2c**) ist entsprechend enttäuschend. Direkte, vielfach variierte Belichtungen von **2c** [λ_{max} (ϵ) = 372 nm (3150), Acetonitril] mit polychromatischem ($\lambda > 270$ nm, 0°C ; > 313 nm, 0°C ; 300–400 nm, 25°C ; > 400 nm, 25°C) und monochromatischem Licht ($\lambda = 254$ nm, -78°C), wie auch sensibilisierte Anregung (Aceton, 0°C) lösen lediglich Polymerisation aus; auch bei



	a	b	c
R^1	H	H	CO_2CH_3
R^2	H	CO_2CH_3	CO_2CH_3

geringen Umsätzen sind weder **3c/12c** noch andere monomere Komponenten nachweisbar. Auch direkte, polychromatische Belichtung ($\lambda > 313$ nm, 0°C ; 300–400 nm, 25°C) von **2b** [$\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 331$ nm (5850), Ethylacetat] führt bei intensiver Gelbfärbung der Reaktionslösung nur zu Zersetzung. Die Frage bleibt offen, ob die durch die Esterfunktions intensivierte Delokalisierung in den Diradikal-Intermediaten **11b, c** die Bindungsbildung zu **3b, c** verhindert oder ob **3b, c** rasch photochemisch polymerisiert werden. Da **3b, c** auch bei partiellen Umsätzen nicht beobachtet wurden, halten wir deren Bildung für wenig wahrscheinlich.

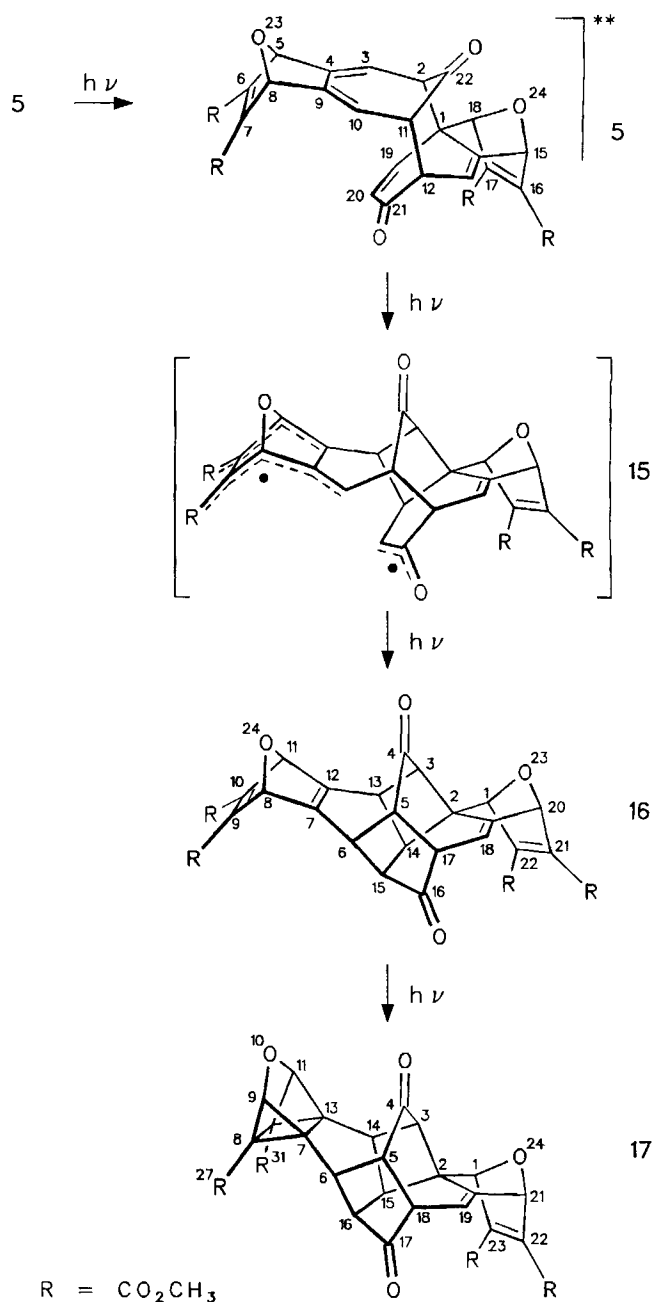
Nach „Absättigung“ des Tropenteils in **2b, c** sollten diese Komplikationen behoben sein, wie z. B. in den *cis*-Diepoxiverbindungen **9/10**. Bei der Belichtung einer ca. $7 \cdot 10^{-3}$ M CH_3CN -Lösung von **9/10** (1.6:1-Gemisch, $\epsilon_{270} = 1500$; zwischen 280 und 300 nm sollte die CT-Absorption des Oxanorbornadiendiester-Chromophors von **9/10** liegen¹³⁾) mit dem durch Solidex-Glas gefilterten Licht einer Hg-Hochdrucklampe ($\lambda > 270$ nm) ist nach 110 min Totalumsatz erreicht. Nach Abtrennung von oligomerem Material gewinnt man 60–65% (nicht optimiert) des Oxaquadricyclan-Gemisches **13/14** (1.6:1; $\epsilon_{270} = 100$); daraus kann **13** durch fraktionierende Kristallisation rein isoliert werden. In Kontrollexperimenten zur Untersuchung der Stabilität von **13/14** unter den Anregungsbedingungen tritt nur langsam, wohl als Folge der $n \rightarrow \pi^*$ -Anregung der C=O-Funktion, partielle Zersetzung ein (nach 2 h ca. 10%).



Intramolekulare Dien/Enon-[4 + 2]-Photocycloaddition

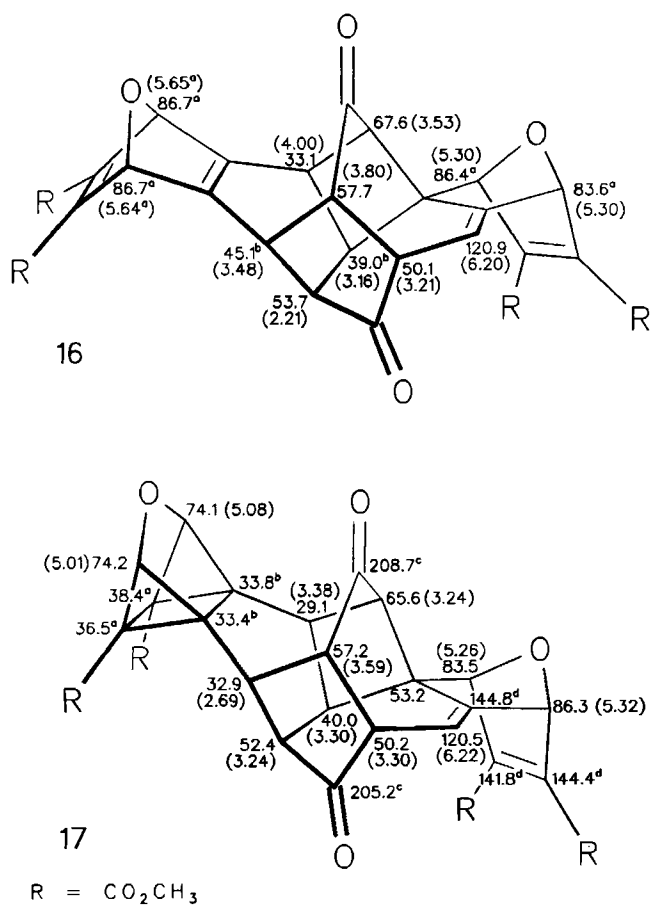
Die zur Struktursicherung thermisch nicht erreichte Umwandlung **5** → **16** gelingt photochemisch: Bei der direkten Anregung einer entgasten ca. 10^{-4} M Acetonitril-Lösung von **5** ($\epsilon_{350} \approx 160$) mit RPR-350-nm-Lampen („Black-Light“-Phosphor, Spektralverteilung 300–400 nm, Emissionsmaximum bei 350 nm, Rayonet-Reaktor) tritt laut $^1\text{H-NMR}$ -Kontrolle das Oxanorbornadien **16** ($\epsilon_{350} \approx 80$) als primäres Photoprodukt auf, welches aber relativ rasch [2 + 2]-Addition zum Oxaquadricyclan **17** ($\epsilon_{350} \approx 35$) eingeht und deshalb unter den gegebenen Anregungsbedingungen nur in kleinen Stationärkonzentrationen vorliegt. **17** ist unter den Anregungsbedingungen (RPR 350 nm) stabil. Bei Kontrollexperimenten mit RPR-300-nm-Lampen („Sunlight“-Phosphor, Spektralverteilung 250–350 nm, Absorp-

tionsmaximum bei 300 nm, Rayonet-Reaktor) isomerisiert **17** – neben starker Zersetzung – über **16** zu **5**. Dieser Befund steht in Einklang mit kürzerwelligen Belichtungen von **5**: Direkte Anregung mit polychromatischem Licht (Hg-Hochdruckbrenner, Duran-Filter, $\lambda > 313$ nm, 0°C , 1 h bzw. RPR-300-nm-Lampen, Raumtemperatur, 1 h) führt zu starker Zersetzung und Bildung von nur wenig **16** und **17**. Bei sensibilisierter Anregung (Aceton, Hg-Hochdruckbrenner, Solidex-Filter, $\lambda > 270$ nm, -78°C , 15 min) ist **17** neben Polymeren nur noch in Spuren nachweisbar. Im Hinblick auf die diversen Funktionalitäten in den Reaktionspartnern ist nicht überraschend, daß die Bildung von **16** und **17** deutlich wellenlängenabhängig und von Konkurrenz-(Zersetzungs)reaktionen begleitet ist. Da die Schwerlöslichkeit von **5**, die Kieselgelempfindlichkeit von **17** und beson-



ders von **16** deren säulenchromatographische Trennung problematisch machen, ist es zweckmäßig, die Belichtung (RPR 350 nm, Raumtemperatur) nach ca. 75proz. Umsatz abzubrechen (nach 2 h starke Gelbfärbung der Reaktionslösung), durch rasche Filtration an Kieselgel Polymere abzutrennen und dann die Belichtung bis zu fast vollständigem Verbrauch von **5** fortzusetzen (insgesamt 6 h). Auf diese Weise läßt sich **17** in 50–55% Gesamtausbeute von restlichem **5** (< 5%), wenig **16** (2%) sowie Polymeren abtrennen und rein gewinnen.

Die Strukturen der aus Ethylacetat kristallisierten Polycyclen **16** und **17** basieren wie die von **5** auf ¹H- und ¹³C-NMR-Analysen (selektive Entkopplungen, NOE-Experimente, Messung in verschiedenen CDCl₃/C₆D₆-Gemischen), die für beide Verbindungen eine Zuordnung fast aller Signale ermöglichten, ohne daß jedoch die in **5** formulierte und für **16/17** übernommene Stereochemie der O-Brückenköpfe hätte gesichert werden können. Bezüglich des zentralen Teils zwischen den Oxaquadricyclan- und Oxanorboren-Substrukturen, bestehend aus Cyclobutan-, Cyclopentan-, Cyclohexan-, Cycloheptanon- und zwei Cycloheptanon-Untereinheiten, sei auf die nahe Verwandtschaft mit dem bei 140 °C entstandenen, ¹H-NMR-spektroskopisch analysierten Addukt aus 2-Chlortropon und Tropiliden verwiesen¹¹.



¹³C{¹H}-NMR-Daten (CDCl₃); a, b, c, d: wechselseitig vertauschbar

Chem. Ber. 124 (1991) 2465–2474

Mit dem Nachweis von **16** als Intermediat war die Primärfacie-Erklärung der Umwandlung **5** → **17** im angeregten Singulettzustand als symmetrieeaubter [$\pi_2 + \pi_2 + \pi_2 + \pi_2$]-Prozeß hinfällig. Die photomechanistischen Details der Dien/Enon-Photoaddition **5** → **17** sind nicht geklärt. Nur vergleichsweise wenige Beispiele, als intermolekulare Varianten (Cyclopentadien, Furan) und in der Regel in Konkurrenz zu den üblichen [2 + 2]-Vierringbildungen, sind bekannt¹⁷. Im Fall monocyclischer 2-Enone mittlerer Ringgröße (Cycloheptanon, Cyclooctanon) ist die Beteiligung der *trans*-Enone im Grundzustand, entstanden über angeregte $\pi \rightarrow \pi^*$ -Triplets, gesichert. Für das bicyclische, rigide Cycloheptenonsystem in **5** ist ein Ablauf plausibel, bei dem sich – wie für 2-Cyclohexen-1-one diskutiert¹⁸ – ein stark um die C=C-Doppelbindung verdrehter Enonteil, z. B. unter Ausbildung des Diradikals **15** (Multiplizität nicht bekannt), addiert. Die für **15** angedeutete effiziente Elektronen-Delokalisierung könnte eine Ursache für die verminderte Triebkraft der Cyclisierung von **16** und damit für die Nebenreaktionen sein. Im Hinblick auf die Geschwindigkeit der [2 + 2]-Addition **16** → **17** und die oberhalb 300 nm sicherlich sehr geringe Absorption durch den Oxanorborendienester-Teil¹³ kann eine intramolekulare Sensibilisierung durch den angeregten Carbonylchromophor vermutet werden.

Röntgenstrukturanalyse von 17

Mit einer Röntgenstrukturanalyse von **17** (Abb. 1)¹⁹ – es kristallisiert aus Ethylacetat bei Raumtemperatur in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit 4 Molekülen in der Elementarzelle – wurden die Unsicherheiten hinsichtlich der Stereochemie an den Etherbrückenköpfen ausgeräumt: Die Sauerstoffatome O10 und O24 liegen auf der gleichen Seite wie die C4=O-Carbonylgruppe; die in den Formeln **5**, **16** und **17** wiedergegebene Stereochemie an den Ether-Brückenköpfen, und damit die in **4** postulierte 6π -endo-/ 4π -exo-Additionsrichtung ist dadurch bestätigt. Bindungslängen und Bindungswinkel der Oxaquadricyclan-Teilstruktur sind in Abb. 2, die Interplanarwinkel in Tab. 1 wiedergegeben. Die molekularen Dimensionen des Oxaquadricyclan-Teils interessieren im Zusammenhang mit dem Substituenteneinfluß

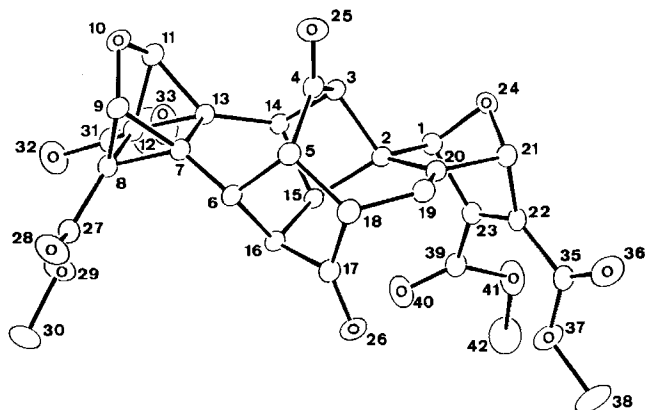


Abb. 1. Kristallstruktur von 17

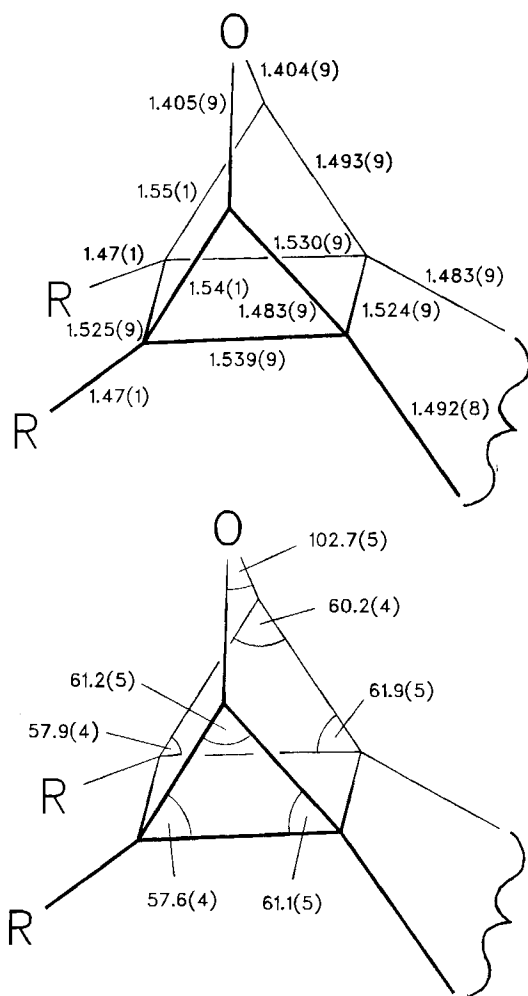


Abb. 2. Molekulare Dimensionen des Oxaquadricyclan-Teils von **17**; Bindungslängen [Å], Bindungswinkel [°] (Standardabweichungen in Klammern)

Tab. 1. Interplanarwinkel [°] im Oxaquadricyclan-Teil (Standardabweichungen in Klammern)

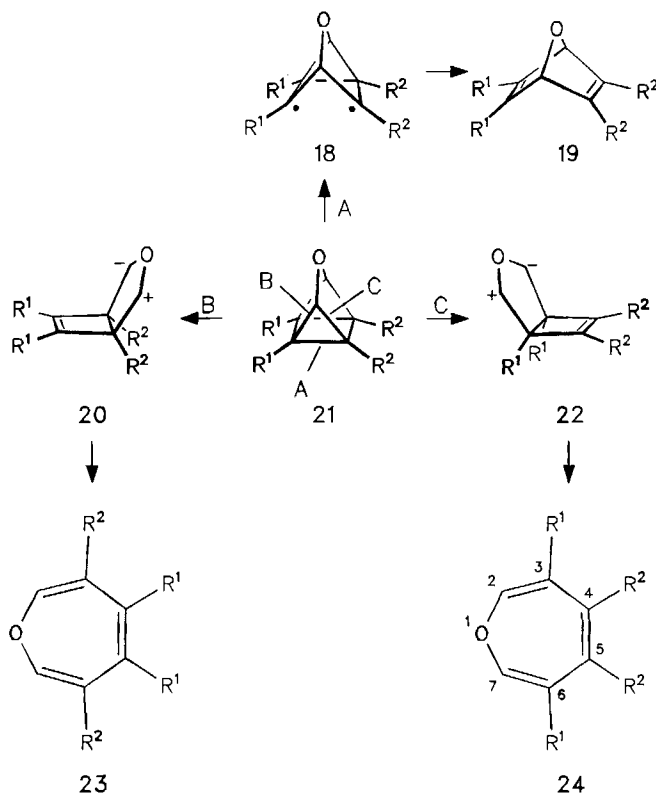
(C7,C8,C12,C13) / (C6,C7, C13,C14)	38.9(5)
(C7,C8,C12,C13) / (C7,C9,C11,C13)	60.7(4)
(C7,C8,C12,C13) / (C8,C9,C11,C12)	56.9(3)
(C7,C8,C12,C13) / (C8,C12,C27,C31)	35.0(4)
(C7,C8,C12,C13) / (C7,C8,C9)	73.4(4)
(C7,C8,C12,C13) / (C11,C12,C13)	77.0(4)
(C9,O10,C11) / (C7,C9,C11,C13)	28.6(3)
(C9,O10,C11) / (C8,C9,C11,C12)	33.8(6)
(C9,O10,C11) / (C7,C8,C9)	89.3(5)
(C9,O10,C11) / (C11,C12,C13)	89.0(4)

auf den Weg der thermischen Stabilisierung (E→F). Hervorzuheben ist der – erwartete – Einfluß der quasi-bisektierten Esterreste auf die vicinalen und distalen Cyclopropan-C–C-Bindungen²⁰. Vor allem das Ausmaß der Verkürzung der distalen Bindungen ist in der für das carbocyclische 1,5-Dinitril²¹) angegebenen Größenordnung. In den Längen der push-pull-disubstituierten C1–C2/C4–C5-Bindungen könnte sich eine geringfügige Verlängerung durch den Sauerstoff abzeichnen. Eine hervor-

gende Übereinstimmung wird mit dem von Tochtermann und Vogt analysierten 6,7-Pentamethylen-überbrückten Oxaquadricyclan-1,5-dicarbonester gefunden²²).

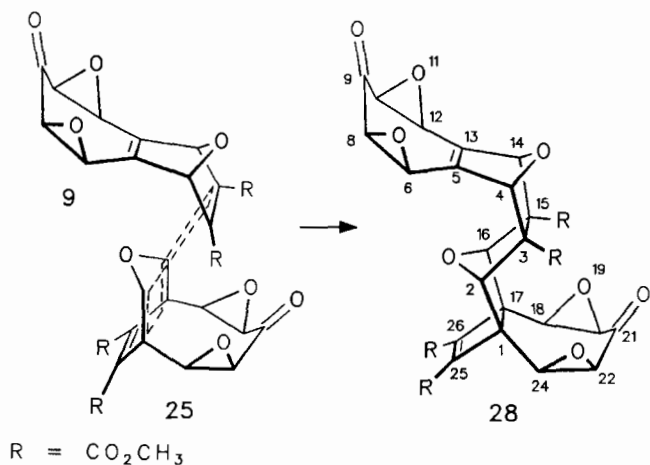
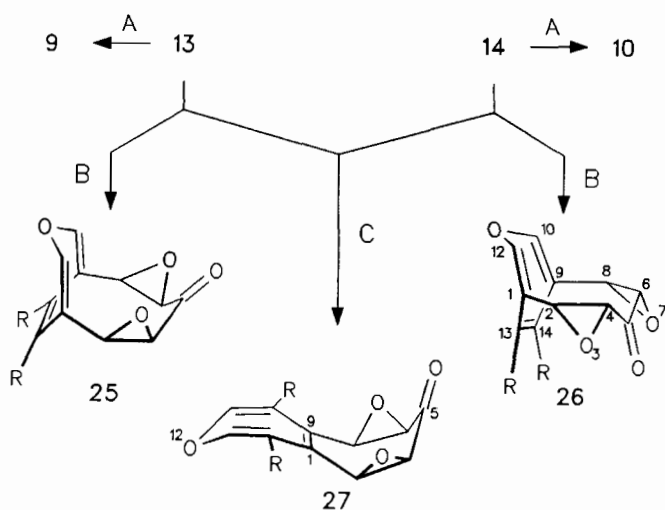
Thermolyse der Oxaquadricyclane

Im Zusammenhang mit dem Substituenteneinfluß auf die thermische Stabilisierung von Oxaquadricyclanen ist das Thermolyseverhalten von **13**, **14** und **17** von Bedeutung. Es sei in Erinnerung gerufen, daß in diesem Gerüst (**21**) je nach Substitutionsmuster (R¹, R²) ausschließlich oder bevorzugt die A-, B- oder C-Dreiringbindungen gebrochen werden können – die A-Bindungen radikalisch (**18**) zum Oxanorbornadien **19**, die B- und C-Bindungen in der Regel kooperativ ([4 + 2]-Cycloreversion) über Carbonyl-Ylide (**20** bzw. **22**), letztlich zu Oxepinen **23** bzw. **24**^{6,23}.



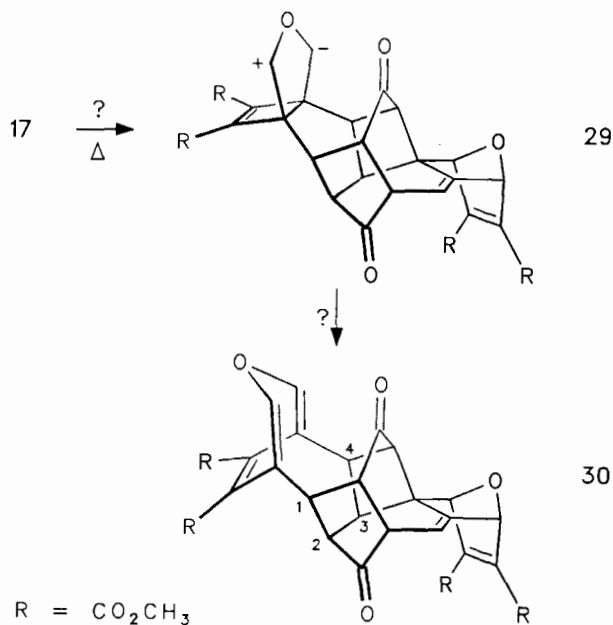
Vom Grundgerüst (R¹ = R² = H) und von zweifach π-Akzeptor-substituierten Beispielen (R¹ = CO₂R, CO₂H, CN, CONH₂, R² = H) ist bekannt, daß unter Spaltung der (benachbarten) B-Bindungen Oxepine gebildet werden^{5,6}. Im Falle des durch fraktionierende Kristallisation rein isolierten *syn*-Isomers **13** entstehen in siedender, entgaster Toluol-Lösung neben Polymeren nach Totalumsatz (12 h, t_{1/2} = 100 min, 111 °C) **9**, **25** und **27** (Rohausbeute 75–80%) im Verhältnis 12:10:15. Die Oxepine **25** und **27** lassen sich chromatographisch nur als hellgelbes (λ_{max} = 391, 333 nm), kristallines Gemisch von **9** abtrennen; sie sind ¹H-NMR-spektroskopisch durch den starken NO-Effekt zwischen den olefinischen und den Esterprotonen in **27** unterschieden. Bei einer vierten, bei längeren Thermolysezeiten (48 h) neben viel Polymeren nur zu kleinem Anteil (4%) anfallenden

Komponente dürfte es sich um **28**, das C_s -symmetrische $[\pi_2 + \pi_2 + \pi_2]$ -Cycloaddukt von **9** und **25**, handeln, wobei der Strukturvorschlag **28** bezüglich mehrerer stereochemischer Details (an C-1, C-17 und Stellung der Oxiran-Ringe) auf Modellbetrachtungen basiert. Das CI-Massenspektrum zeigt – wie das von **6** – keinen Molekülpeak, sondern nur $[M^+ + NH_4^+]$ -Signale für Retro-Diels-Alder-Komponenten $[m/z = 196 (100\%)]$ für Dien **8**, 480 (58%) für das zugehörige Dienophil. Bei der Thermolyse des Gemisches **13/14** (ca. 1:2.8, 12 h, Toluol, 111 °C) entstehen zusätzlich **10** und **26**. Das chromatographisch rein isolierte, kristalline Brückenkopf-Dien²⁴⁾ **26** ist wie erwartet farblos; die ab 350 nm kontinuierlich ansteigende UV-Absorptionskurve verdeutlicht die durch die Überbrückung bedingte starke Verkantung des Oxepinchromophors. Die *exo,exo*-Orientierung der Epoxide in **26** ist durch den starken NO-Effekt zwischen 2(8)-H und 10(12)-H belegt.



Unter gleichen Thermolysebedingungen wandelt sich der 6,7- C_4 -überbrückte Oxaquadricyclan-1,5-dicarbonester **17** nur langsam ($t_{1/2} = 3.5$ h) um und erleidet bei 145 °C rasche Zersetzung ($t_{1/2} = 10$ min), ohne daß neben Spuren von **2b**, **5** und **16** ein weiteres monomeres Produkt nachgewiesen werden kann. Die Vermutung hat deshalb einiges für sich,

daß in der Tat die für **17** erwartete, dominierende B-Spaltung zum Carbonyl-Ylid **29** erfolgt und das daraus hervorgehende, extrem gespannte [4](3,6)-Oxepinophan **30** bei Temperaturen oberhalb 100 °C rasch zersetzt wird. Nach Arbeiten von Tochtermann⁶⁾ und Bickelhaupt²⁵⁾ sind nur $[n](3,6)$ -Oxepinophane mit $n = 5$ und größer bekannt.



Dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG danken wir für großzügige Förderung, Dr. D. Hunkler für NMR-, Dr. J. Wörth für MS-Messungen.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Bock-Monoskop. – Analytische DC: Merck-Kieselgelfolien mit F_{254} -Indikator. – Präparative DC: Macherey-Nagel, DC-Fertigplatten Sil G-200 UV_{254} , Schichtdicke 2 mm. – IR: Philips PU 9706. – UV: Perkin-Elmer Lambda 15. – 1H -NMR: Bruker WM 250, AM 400; ^{13}C -NMR: Bruker AM 400; chemische Verschiebungen relativ zu TMS, Kopplungskonstanten in Hz; wenn nicht anders spezifiziert, sind die 250-MHz-Spektren angegeben. – MS: Finnigan MAT 44S. – Die Belichtungsexperimente wurden in wasserfreien, entgastem Lösungsmitteln durchgeführt.

4-Oxo-9-oxabicyclo[5.3.0]deca-2,5,7,10-tetraen-3,5-dicarbon-säure-dimethylester (1c): Die Lösung von 1.00 g (8.1 mmol) 3,4-Furandicarboxaldehyd, 1.40 g (8.1 mmol) 1,3-Acetondicarbon-säure-dimethylester und 1 Tropfen Triethylamin in 7 ml Benzol wird unter Rückfluß am Wasserabscheider 3 h erhitzt (hoher Anteil an Zersetzungsprodukten, DC-Kontrolle). Die Lösung wird auf Raumtemp. abgekühlt und ausgefallenes **1c** abfiltriert. Nach Kristallisation insgesamt 1.21 g (57%) gelbe Kristalle, Schmp. 184 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3032$ (C=C-H), 2946 (C-H), 1722 (C=O) cm^{-1} . – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 8.03$ (s, 8-, 10-H), 7.98 (s, 2-, 6-H), 3.89 (s, 2 OCH₃).

$C_{13}H_{10}O_6$ (262.1) Ber. C 59.56 H 3.82 Gef. C 59.60 H 3.87

5-Oxo-12-oxatricyclo[7.2.1.0^{2,8}]dodeca-2(8),3,6,10-tetraen-10,11-dicarbon-säure-dimethylester (2b): Die Lösung von 80 mg (0.14 mmol) **5** in 40 ml wasserfreiem *o*-Xylol wird 15 min unter Rückfluß erhitzt, i. Vak. eingengt und an Kieselgel chromato-

graphiert [16/2 cm, Ethylacetat, $R_f(5) = 0.78$, $R_f(2b) = 0.37$]: 62 mg (78%) **5** und 16 mg (20%) **2b**. **2b** ist in stark verdünnter Ethylacetat-Lösung bei -28°C haltbar; in konzentrierter Lösung bei Raumtemp. dimerisiert **2b** innerhalb von wenigen min zu **5**. — UV (Ethylacetat): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 254 \text{ nm}$ (9070), 317 (7200), 331 (5850), $\epsilon_{350} = 1200$. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 7.42$ (d, 3-, 7-H), 7.06 (d, 4-, 6-H), 5.89 (s, 1-, 9-H), 3.86 (s, 2 OCH₃); $J_{3,4(6,7)} = 11$.

5-Oxo-12-oxatricyclo[7.2.1.0^{2,8}]dodeca-2(8),3,6,10-tetraen-4,6,10,11-tetracarbonsäure-tetramethylester (2c): Die Lösung von 300 mg (1.14 mmol) **1c** und 809 mg (5.70 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester in 23 ml wasserfreiem Toluol wird bei 80°C bis Totalumsatz (17 h unter N_2) gerührt. Ausgefallenes **2c** wird abfiltriert und mit Ethylacetat gewaschen. Das Filtrat wird i. Vak. eingeeengt und an basischem Aluminiumoxid 3 chromatographiert [15/2 cm, Cyclohexan/Ethylacetat 1:2, $R_f(2c) = 0.50$, $R_f(6) = 0.21$]: Insgesamt 279 mg (61%) **2c** als tiefgelbe Kristalle, Schmp. 197°C , 99 mg (26%) **6** als hellgelbe Kristalle. — **2c**: IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2950$ (C—H), 1709 (C=O), 1263 (C—O) cm^{-1} . — UV (CH_3CN): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 222 \text{ nm}$ (22700), 264 (15850), 372 (3150), $\epsilon_{254} = 14500$, $\epsilon_{270} = 15000$, $\epsilon_{316} = 3000$, $\epsilon_{350} = 2650$. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 8.06$ (s, 3-, 7-H), 5.95 (s, 1-, 9-H), 3.90 (s, 2 OCH₃), 3.87 (s, 2 OCH₃). $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_{10}$ (404.3) Ber. C 56.44 H 3.99 Gef. C 56.66 H 4.00

(\pm) ($2\alpha,5\alpha,8\alpha,11\alpha,12\beta,15\alpha,18\alpha$)-21,22-Dioxo-23,24-dioxaheptacyclo[10.6.3.1^{2,11}.1^{5,8}.1^{15,18}.0^{4,9}]tetracos-3,6,9,13,16,19-hexaen-6,7,16,17-tetracarbonsäure-tetramethylester (**5**): Die Lösung von 700 mg (4.79 mmol) **1a** in 28 ml wasserfreiem Toluol wird mit 816 mg (5.75 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester (ADM) versetzt und bei 80°C 9 h gerührt. Ausgefallenes **5** wird abfiltriert (558 mg, 40%), das Filtrat eingeeengt. Nach Kristallisation aus CH_2Cl_2 /Ether gewinnt man weitere 375 mg (27%) **5**. Durch Chromatographie der Mutterlauge an Kieselgel lassen sich 191 mg (14%) **5** und 18 mg (3%) **1a** trennen [43/2 cm, Cyclohexan/Ethylacetat 1:3, $R_f(\text{ADM}) = 0.81$, $R_f(1a) = 0.59$, $R_f(5) = 0.43$], Gesamtausbeute 1.12 g (81%) **5** als farblose Kristalle, Schmp. 210°C (Zers., Ethylacetat). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2948$ (C—H), 1704 (C=O), 1660 (C=O), 1433 (C—H), 1219 (C—O) cm^{-1} . — UV (CH_3CN): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 230 \text{ nm}$ (19060), $\epsilon_{350} = 160$. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 6.37$ (d, 19-H), 6.20 (d, 3-H), 6.05 (d, 13-H), 5.78 (d, 10-H), 5.41 (dd, 20-H), 5.42 (s), 5.40 (s), 5.38 (s) (5-, 8-, 15-H), 5.20 (s, 18-H), 4.12 (ddd, 11-H), 3.92 (s, 1 OCH₃), 3.84 (ddd, 12-H), 3.84 (s, 1 OCH₃), 3.82 (s, 1 OCH₃), 3.77 (s, 1 OCH₃), 3.68 (dd, 2-H); $J_{2,3} = 7.5$; $J_{2,11} = 2.5$; $J_{10,11} = 6.5$; $J_{11,12} = 10$; $J_{12,13} = 8.5$; $J_{12,20} = 1$; $J_{19,20} = 12$. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 400 MHz): $\delta = 6.42$ (d, 19-H), 5.53 (dd, 20-H), 5.46 (d, 3-H; d, 13-H), 5.22 (d, 10-H), 5.13 (s), 5.07 (s), 5.01 (s) (5-, 8-, 15-H), 4.89 (s, 18-H), 3.80 (ddd, 11-H), 3.65 (dd, 2-H), 3.51 (s, 1 OCH₃), 3.48 (s, 1 OCH₃), 3.44 (ddd, 12-H), 3.32 (s, 1 OCH₃), 3.18 (s, 1 OCH₃). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 202.3$ (C-22), 191.5 (C-21), 163.0 (1 CO), 162.2 (1 CO), 161.3 (2 CO), 146.8 (C-14), 144.6, 143.7, 142.4, 141.2 (C-6, -7, -16, -17), 142.1 (C-19), 138.1, 136.2 (C-4, -9), 131.3 (C-20), 119.7 (C-10), 118.3 (C-3), 117.1 (C-13), 86.2 (C-18), 85.5, 85.3, 83.5 (C-5, -8, -15), 61.3 (C-2), 55.2 (C-11), 53.4 (C-12), 52.7 (2 OCH₃), 52.6 (2 OCH₃), 51.8 (C-1). — MS (CI, NH_3): m/z (%) = 289 (100) [$1/2 \text{ M}^+ + 1$], 231 (6). — MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 288 (10) [$1/2 \text{ M}^+$], 200 (38), 169 (27), 146 (64) [**1a**], 142 (11) [ADM], 118 (100).

$\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{O}_{12}$ (576.6) Ber. C 62.50 H 4.20 Gef. C 61.89 H 4.24

($1\alpha,2\alpha,3\beta,11\beta,12\alpha,13\alpha$)-7,17-Dioxo-21,22-dioxaheptacyclo[11.7.1.1^{3,11}.0^{2,12}.0^{4,10}.0^{14,20}]docosa-4(10),5,8,14(20),15,18-hexaen-2,6,8,12,16,18-hexacarbonsäure-hexamethylester (**6**): Die Lösung von 100 mg (0.382 mmol) **1c** und 28 mg (0.197 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester in 2 ml wasserfreiem Toluol wird bei 80°C bis Totalumsatz (3 d unter N_2) gerührt. Nach Abkühlen auf 0°C wird

ausgefallenes **6** abfiltriert: 109 mg (86%), hellgelbe Kristalle, Schmp. 210°C (Zers.). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3028$ (C=C—H), 2948 (C—H), 1728 (C=O), 1292 (C—O) cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.92$ (s), 7.81 (s) (5-, 9-H bzw. 15-, 19-H), 5.70 (s), 4.82 (s) (1-, 13-H bzw. 3-, 11-H), 3.91 (s, 2 OCH₃), 3.89 (s, 2 OCH₃), 3.65 (s, 2-, 12-CO₂CH₃). — MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 404 (5), 203 (100).

$\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{O}_{16}$ (666.5) Ber. C 57.66 H 3.93 Gef. C 57.38 H 3.83

($2\alpha,4\alpha,6\alpha,8\alpha$)-3,7,11-Trioxatricyclo[7.3.0^{2,4}.0^{6,8}]dodeca-1(12),9-dien-5-on (**8**): 713 mg (4.88 mmol) **1a** werden in 23 ml Methanol gelöst und bei 0°C mit 1.2 ml 8proz. Natronlauge versetzt. Es wird langsam bei 0°C eine Lösung von 1.07 ml 85proz. (26.7 mmol) H_2O_2 und 1.07 ml Methanol zugetropft, bei Raumtemp. 90 min gerührt, darauf mit 0.8 ml 8proz. Natronlauge versetzt und weitere 90 min gerührt. Man gibt 14 ml H_2O zu, extrahiert 5mal mit je 20 ml CH_2Cl_2 , wäscht die organische Phase zweimal mit je 20 ml $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ -Lösung, trocknet (MgSO_4) und engt i. Vak. ein. Nach Kristallisation aus CH_2Cl_2 486 mg (56%), farblose Kristalle, Schmp. 155°C . — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3112$ (C=C—H), 1684 (C=O), 1220 (C—O) cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.80$ (s, 10-, 12-H), 4.13 (d, 2-, 8-H), 4.02 (d, 4-, 6-H); $J_{2,4(6,8)} = 4.2$.

$\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_4$ (178.1) Ber. C 60.68 H 3.39 Gef. C 59.93 H 3.32

($1\alpha,3\alpha,5\alpha,7\alpha,9\alpha,11\alpha$)- und ($1\alpha,3\beta,5\beta,7\beta,9\beta,11\alpha$)-6-Oxo-4,8,14-trioxapentacyclo[9.2.1.0^{2,10}.0^{3,5}.0^{7,9}]tetradeca-2(10),12-dien-12,13-dicarbonsäure-dimethylester (**9/10**): Die Lösung von 400 mg (2.25 mmol) **8** und 1.28 g (9.00 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester in 56 ml wasserfreiem Toluol wird 48 h unter Rückfluß (N_2) erhitzt, i. Vak. eingeeengt und an basischem Aluminiumoxid 3 chromatographiert [5/2 cm, Cyclohexan/Ethylacetat 1:2, $R_f(\text{ADM}) = 0.71$, $R_f(9/10) = 0.51$]: 648 mg (90%) **9/10**-Gemisch (1.6:1 nach $^1\text{H-NMR}$) als farbloses Öl. — IR (Film): $\tilde{\nu} = 2948$ (C—H), 1740 (C=O), 1265 (C—O) cm^{-1} . — UV (CH_3CN): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 225 \text{ nm}$ (8500); $\epsilon_{270} = (1500)$. — MS (CI, 170 eV): m/z (%) = 321 (38) [$\text{M}^+ + 1$], 320 (2) [M^+], 293 (49), 261 (81), 233 (91), 205 (37), 185 (100).

9: Isolierung als Thermolyseprodukt von **13**: Farblose Kristalle, Schmp. 140°C . — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2948$ (C—H), 1741 (C=O), 1326 (C—O) cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 5.81$ (s, 1-, 11-H), 4.13 (d, 3-, 9-H), 3.99 (d, 5-, 7-H), 3.87 (s, 2 OCH₃); $J_{3,9(7,9)} = 4.5$.

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_8$ (320.3) Ber. C 56.26 H 3.78 Gef. C 55.56 H 3.66

10: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 5.86$ (s, 1-, 11-H), 4.04 (d, 3-, 9-H), 3.97 (d, 5-, 7-H), 3.85 (s, 2 OCH₃); $J_{3,9(7,9)} = 4.5$.

($2\alpha,4\alpha,6\alpha,8\alpha,11\alpha,13\alpha$)- und ($2\alpha,4\alpha,6\alpha,8\alpha,11\beta,13\beta$)-5-Oxo-3,7,12-trioxaheptacyclo[7.5.0.0^{1,13}.0^{2,4}.0^{6,8}.0^{9,11}.0^{10,14}]tetradeca-10,14-dicarbonsäure-dimethylester (**13/14**): Die entgaste Lösung von 628 mg (2.19 mmol) **9/10**-Gemisch (1.6:1) in 300 ml wasserfreiem Acetonitril wird bei 0°C 110 min belichtet [Hanau-TQ-150-Hg-Hochdruckbrenner, Solidex-Filter (> 270 nm), DC-Kontrolle: Cyclohexan/Ethylacetat 1:2, $R_f(9/10) = 0.51$, $R_f(13/14) = 0.48$, nach kurzer Zeit hoher Anteil an Zersetzungsprodukten]. Nach Einengen i. Vak. unterhalb 40°C wird der Rückstand aus CH_2Cl_2 /Ether (1:1) kristallisiert: 146 mg (23%) **13** und 173 mg (28%) **13/14**-Gemisch (1:1.2) als farblose Kristalle. Die Mutterlauge wird durch Kieselgel filtriert (10/2 cm, Cyclohexan/Ethylacetat/1% Triethylamin): 65 mg (10%) **13/14**-Gemisch (1:2.5); Gesamtausbeute 384 mg (61%) **13/14** (1.7:1). — UV (CH_3CN): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 221 \text{ nm}$ (3200), $\epsilon_{270} = 100$.

13: Farblose Kristalle, Schmp. 160°C (Zers.) (CH_2Cl_2 /Ether). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1712$ (C=O), 1229 (C—O) cm^{-1} . — UV (CH_3CN): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 219 \text{ nm}$ (2700), $\epsilon_{270} = 100$. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 5.11$ (s, 11-, 13-H), 3.80 (s, 2 OCH₃), 3.76 (d, 4-, 6-H), 3.44 (d, 2-, 8-H); $J_{2,4(6,8)} = 5$.

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_8$ (320.3) Ber. C 56.26 H 3.78 Gef. C 55.87 H 3.69

14: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.16 (s, 11-, 13-H), 3.80 (d, 4-, 6-H), 3.76 (s, 2 OCH₃), 3.49 (d, 2-, 8-H); *J*_{2,4(6,8)} = 4.5.

(±) (*rel-1R,3R,5S,8R,11S,20S*)-4,16-Dioxo-23,24-dioxanonacyclo[18.2.1.1^{8,11}.0^{2,14}.0^{2,19}.0^{3,13}.0^{5,17}.0^{6,15}.0^{7,12}]tetracosa-7(12),9,18,21-tetraen-9,10,21,22-tetracarbonsäure-tetramethylester (**16**) und (±) (*rel-1R,3R,5S,9R,11S,21S*)-4,17-Dioxo-10,24-dioxaundecacyclo[19.2.1.0^{2,15}.0^{2,20}.0^{3,14}.0^{5,18}.0^{6,16}.0^{7,9}.0^{7,13}.0^{8,12}.0^{11,13}]tetracosa-19,22-dien-8,12,22,23-tetracarbonsäure-tetramethylester (**17**): 350 mg (0.607 mmol) **5** werden in 304 ml entgastem, wasserfreiem Acetonitril bei Raumtemp. im Quarzgefäß (Rayonet-Reaktor, RPR-350-nm-Lampen) 2 h bestrahlt. Nach Einengen i.Vak. wird der Rückstand schnell an Kieselgel chromatographiert [10/2 cm, Ethylacetat/1% Triethylamin, *R*_f(**5**) = 0.78, *R*_f(**16**) = 0.70, *R*_f(**17**) = 0.61]: 267 mg (76%) Gemisch **5**, **16**, **17** und 35 mg (10%) **17**. Das Gemisch wird in 232 ml Acetonitril gelöst und die Lösung weitere 2 h bestrahlt. Chromatographie (10/2 cm): 143 mg (41%) Gemisch, 78 mg (22%) **17**. Das Gemisch wird in 124 ml Acetonitril gelöst und die Lösung weitere 2 h bestrahlt. Chromatographie (8/2 cm): 72 mg (20%) Gemisch, 52 mg (15%) **17**. Das Gemisch wird durch präparative DC getrennt (Ethylacetat/1% Triethylamin): 16 mg (5%) **5**, 6 mg (2%) **16**, 22 mg (6%) **17**; Gesamtausbeute an **17**: 187 mg (53%).

16: Farblose Kristalle, Schmp. 141 °C (Ethylacetat/Ether). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2942 (C–H), 1737 (C=O), 1431 (C–H), 1262 (C–O) cm⁻¹. – UV (CH₃CN): λ_{max} (ϵ) = 227 nm (10820), $\epsilon_{350} \approx 80$. – ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 6.20 (d, 18-H), 5.65 (s), 5.64 (s) (8-, 11-H), 5.30 (s, 1-, 20-H), 4.00 (dd, 13-H), 3.86 (s, 1 OCH₃), 3.84 (s, 1 OCH₃), 3.82 (s, 1 OCH₃), 3.80 (s, 1 OCH₃), ddd, 5-H), 3.53 (ddd, 3-H), 3.48 (ddd, 6-H), 3.31 (ddd, 17-H), 3.16 (dddd, 14-H), 2.21 (ddd, 15-H); *J*_{3,5} = 1.5; *J*_{3,13} = 7; *J*_{3,14} = 5.5; *J*_{5,6} = 6.5; *J*_{5,17} = 9; *J*_{6,14} = 1; *J*_{6,15} = 4; *J*_{13,14} = 7; *J*_{14,15} = 10; *J*_{15,17} = 1.5; *J*_{17,18} = 9. – ¹³C-NMR (CDCl₃, nur CH-Signale): δ = 120.9 (C-18), 86.7, 86.7, 86.4, 83.6 (C-1, -8, -11, -20), 67.6 (C-3), 57.7 (C-5), 53.7 (C-15), 52.8, 52.7, 52.6 (4 OCH₃), 50.1 (C-17), 45.1, 39.0 (C-6, -14), 33.1 (C-13). – MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 576 (2) [M⁺], 288 (43) [1/2 M⁺], 200 (52), 169 (26), 146 (85) [**1a**], 142 (10) [ADM], 118 (100). C₃₀H₂₄O₁₂ (576.6) Ber. C 62.50 H 4.20 Gef. C 61.37 H 4.26

17: Farblose Kristalle, Schmp. 164 °C (Ethylacetat). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2948 (C–H), 1723 (C=O), 1624 (C=C), 1438 (C–H), 1217 (C–O) cm⁻¹. – UV (CH₃CN): λ_{max} (ϵ) = 227 nm (7630), 250 (sh. 4850), $\epsilon_{350} \approx 35$. – ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 6.22 (d, 19-H), 5.32 (s, 21-H), 5.26 (s, 1-H), 5.08 (s, 11-H), 5.01 (s, 9-H), 3.87 (s, 1 OCH₃), 3.83 (s, 1 OCH₃), 3.76 (s, 1 OCH₃), 3.71 (s, 1 OCH₃), 3.59 (dddd, 5-H), 3.38 (dd, 14-H), 3.30 (ddd, 15-H; ddd, 18-H), 3.24 (dddd, 16-H; ddd, 3-H); 2.69 (dd, 6-H); *J*_{3,5} = 1.5; *J*_{3,14} = 8; *J*_{3,15} = 5; *J*_{5,6} = 6; *J*_{5,16} = 1.5; *J*_{5,18} = 9; *J*_{6,16} = 4; *J*_{14,15} = 8; *J*_{15,16} = 9; *J*_{16,18} = 1.5; *J*_{18,19} = 9.2. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 208.7, 205.2 (C-4, -17), 167.3, 167.2 (2 CO an C-8, -12), 163.2, 161.5 (2 CO an C-22, -23), 144.8, 144.4, 141.8 (C-20, -22, -23), 120.5 (C-19), 86.3 (C-21), 83.5 (C-1), 74.2 (C-9), 74.1 (C-11), 65.6 (C-3), 57.2 (C-5), 53.2 (C-2), 52.9 (s, 1 OCH₃), 52.8 (s, 1 OCH₃), 52.4 (C-16), 52.3 (s, 1 OCH₃), 52.2 (s, 1 OCH₃), 50.2 (C-18), 40.0 (C-15), 38.4, 36.5 (C-8, C-12), 33.8, 33.4 (C-7, -13), 32.9 (C-6), 29.1 (C-14). – MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 576 (7) [M⁺], 288 (52) [1/2 M⁺], 200 (85), 169 (32), 146 (95) [**1a**], 142 (14) [ADM], 118 (100).

C₃₀H₂₄O₁₂ (576.6) Ber. C 62.50 H 4.20 Gef. C 61.92 H 4.26

Thermolyse von **13**

a) Die Lösung von 120 mg (0.375 mmol) **13** in 30 ml wasserfreiem Toluol wird unter Rückfluß (N₂-Schutz) 12 h erhitzt (DC-, NMR-Kontrolle: Totalumsatz; *t*_{1/2} = 100 min, 111 °C; u. a. Zersetzungsprodukte). Laut ¹H-NMR-Spektrum liegen die drei Thermolyseprodukte **9/25/27** im Verhältnis 12:10:15 vor, **28** ist im DC er-

kennbar. Nach Rapid-Chromatographie [15/1 cm, Ethylacetat/Cyclohexan/1% Triethylamin, *R*_f(**9**) = 0.34, *R*_f(**25/27**) = 0.20, *R*_f(**28**) = 0.04]: 30 mg (25%) **9** als farblose Kristalle, 20 mg (17%) hellgelbes Gemisch **25/27** (1:13 nach ¹H-NMR). – UV (Ethanol): λ_{max} = 295, 333 und 391 nm.

endo,endo-5-Oxo-3,7,11-trioxatetracyclo[7.3.2.0^{2,4}.0^{6,8}]tetradeca-1(12),9,13-trien-13,14-dicarbonsäure-dimethylester (**25**): ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7.18 (s, 11-, 13-H), 4.13 (d, 2-, 8-H), 3.80 (s, 2 OCH₃), 3.70 (d, 4-, 6-H); *J*_{2,4(6,8)} = 4.2.

(2 α ,4 α ,6 α ,8 α)-5-Oxo-3,7,12-trioxatetracyclo[7.5.0.0^{2,4}.0^{6,8}]tetradeca-1(9),10,13-trien-10,14-dicarbonsäure-dimethylester (**27**): ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7.37 (s, 10-, 12-H), 4.06 (d, 2-, 8-H), 3.88 (d, 4-, 6-H), 3.82 (s, 2 OCH₃); *J*_{2,4(6,8)} = 5.

b) Die Lösung von 50 mg (0.16 mmol) **13** in 12.5 ml wasserfreiem Toluol wird unter Rückfluß (N₂) 48 h erhitzt. Nach Rapid-Chromatographie: 4 mg (8%) **9**, 7 mg (14%) **25/27**-Gemisch (1.3:1), 2 mg (4%) **28**. Gesamtausbeute 13 mg (26%).

(2 α ,3 α ,6 β ,8 β ,10 β ,12 β ,15 α ,16 α)-19-*endo*,23-*endo*,27-*exo*-9,21-Dioxo-7,11,19,23,27,28-hexaoxaundecacyclo[15.7.2.1^{2,16}.1^{4,14}.0^{1,17}.0^{3,15}.0^{5,13}.0^{6,8}.0^{10,12}.0^{18,20}.0^{22,24}]octacososa-5(13),25-dien-3,15,25,26-tetracarbonsäure-tetramethylester (**28**): IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2952 (C–H), 1731 (C=O), 1259 (C–O) cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.93 (s, 4-, 14-H), 4.29 (s, 2-, 16-H), 4.03 (d, 6-, 12-H), 3.95 (s, 2 OCH₃), 3.79 (d, 8-, 10-H), 3.71 (s, 2 OCH₃), 3.57 (d, 20-, 22-H), 3.36 (d, 18-, 24-H); *J*_{6,8(18,20)} = 3.5. – MS (CI, NH₃): *m/z* (%) = 480 (58), 196 (100) [**8** + 18]. – MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 462 (9), 405 (100).

Thermolyse des Oxaquadricyclangemisches 13/14: Die Lösung von 95 mg (0.30 mmol) **13/14**-Gemisch (1:2.8) in 25 ml wasserfreiem, N₂-gesättigtem Toluol wird unter Rückfluß 12 h erhitzt (DC-Kontrolle: Totalumsatz; *t*_{1/2} = 100 min, 111 °C; u. a. Zersetzungsprodukte). Nach Rapid-Chromatographie [42/1 cm, Ethylacetat/Cyclohexan/1% Triethylamin, *R*_f(**9/10**) = 0.34, *R*_f(**26**) = 0.25, *R*_f(**25/27**) = 0.20]: 11 mg (12%) **9/10** (1:1.3), 9 mg (9%) **26** und 1 mg (1%) **25/27** (1:4); Gesamtausbeute 21 mg (21%).

exo,exo-5-Oxo-3,7,11-trioxatetracyclo[7.3.2.0^{2,4}.0^{6,8}]tetradeca-1(12),9,13-trien-13,14-dicarbonsäure-dimethylester (**26**): Farblose Kristalle, Schmp. 186 °C (Ethylacetat/Ether). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2950 (C–H), 1721 (C=O), 1280 (C–O) cm⁻¹. – UV (Ethanol): λ_{max} (ϵ) = 204 nm (9000), $\epsilon_{245} = 3000$, $\epsilon_{256} = 2300$, $\epsilon_{286} = 1350$. – ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 6.53 (d, 10-, 12-H), 4.20 (dd, 2-, 8-H), 3.90 (s, 2 OCH₃), 3.88 (d, 4-, 6-H); *J*_{2,4(6,8)} = 4.5; *J*_{2,12(8,10)} = 0.75; starker NOE zwischen 2-, 8-H und 10-, 12-H. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 194.4 (C-5), 164.9 (2 CO), 154.0 (C-10, -12), 135.6 (C-13, -14), 121.3 (C-1, -9), 61.2 (C-4, -6), 57.1 (C-2, -8) 53.2 (2 OCH₃). C₁₅H₁₂O₈ (320.3) Ber. C 56.26 H 3.78 Gef. C 55.47 H 3.72

Röntgenstrukturanalyse von 17: Kristalldaten: C₃₀H₂₄O₁₂ · 0.5 C₂H₆O₂; Molmasse 576.6; Kristallgröße 0.5 × 0.4 × 0.1 mm; Kristallsystem monoklin, Raumgruppe P2₁/m, Zellkonstanten *a* = 17.659(2), *b* = 8.494(1), *c* = 19.717(4) Å, β = 100.92(1)°, *V* = 2904(1) Å³, *d*_{ber.} = 1.419 g/cm³, *Z* = 4. – Im Bereich 2 θ < 150° wurden mit einem Nonius-CAD4-Diffraktometer 6597 Reflexe vermessen (Cu-K α -Strahlung, Graphit Monochromator). Daraus resultierten nach der Datenreduktion 5297 signifikante Intensitäten [*I* > 2 σ (*I*)]. – Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SDP MULTAN 82)²⁶. Vollmatrix-Least-Squares-Verfeinerungen mit anisotropen Temperaturfaktoren der 42 Nicht-H-Atome konvergierten bei *R* = 0.096, *R*_w = 0.107, *w*⁻¹ = $\sigma^2(F)$. Die Lagen der Wasserstoffatome wurden für ideale Geometrie berechnet und bei der Verfeinerung festgehalten. Der hohe *R*-Wert ist auf das ungeordnet eingebaute Lösungsmittel (Ethylacetat) zurückzuführen.

ren, dessen Atompositionen nicht verfeinert werden konnten. Die max. Restelektronendichte beträgt $0.877 \text{ e}/\text{\AA}^3$. Atomparameter enthält Tab. 2.

Tab. 2. Atomparameter und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren für 17. Die Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle. Die mit * bezeichneten Atome wurden isotrop verfeinert. Der äquivalente isotrope Temperaturfaktor ist definiert nach: $B_{\text{eq}} = (4/3) \cdot [a^2B(1,1) + b^2B(2,2) + c^2B(3,3) + ab(\cos\gamma)B(1,2) + ac(\cos\beta)B(1,3) + bc(\cos\alpha)B(2,3)] [\text{\AA}^2]$

Atom	x	y	z	$B_{\text{eq}} (\text{\AA}^2)$
C1	0.8177(4)	0.7017(7)	0.0451(4)	3.2(1)
C2	0.8188(3)	0.5194(7)	0.0342(3)	2.6(1)
C3	0.8987(3)	0.4671(7)	0.0201(3)	2.9(1)
C4	0.8900(4)	0.3171(8)	-0.0218(4)	3.2(1)
C5	0.8374(4)	0.1802(8)	-0.0068(4)	3.2(1)
C6	0.8539(4)	0.1327(7)	0.0708(4)	2.9(1)
C7	0.9372(4)	0.1392(7)	0.1035(3)	3.0(1)
C8	0.9818(4)	0.0735(8)	0.1723(4)	3.3(1)
C9	1.0039(4)	0.0335(8)	0.1026(4)	3.7(1)
O10	1.0686(3)	0.1225(6)	0.0944(3)	4.2(1)
C11	1.0564(4)	0.2660(9)	0.1261(4)	3.7(1)
C12	1.0171(4)	0.2360(8)	0.1891(4)	3.3(1)
C13	0.9727(4)	0.3013(8)	0.1208(3)	2.9(1)
C14	0.9237(3)	0.4413(7)	0.0997(3)	2.8(1)
C15	0.8354(3)	0.4259(7)	0.1039(3)	2.6(1)
C16	0.8056(3)	0.2517(7)	0.1041(3)	2.8(1)
C17	0.7292(4)	0.2372(8)	0.0533(4)	3.3(1)
C18	0.7479(4)	0.2192(8)	-0.0198(4)	3.5(1)
C19	0.7225(4)	0.3717(9)	-0.0572(4)	3.5(1)
C20	0.7526(4)	0.5042(8)	-0.0282(3)	3.1(1)
C21	0.7307(4)	0.6736(8)	-0.0491(4)	3.4(1)
C22	0.6867(4)	0.7246(8)	0.0065(4)	3.3(1)
C23	0.7388(4)	0.7420(7)	0.0641(4)	3.1(1)
O24	0.8038(3)	0.7542(6)	-0.0264(3)	3.7(1)
O25	0.9262(3)	0.3013(7)	-0.0673(3)	5.0(1)
O26	0.6661(3)	0.2397(7)	0.0668(3)	4.8(1)
C27	0.9486(4)	-0.0434(8)	0.2132(4)	3.7(1)
O28	0.9251(4)	-0.1683(7)	0.1911(3)	6.0(1)
O29	0.9426(3)	0.0108(7)	0.2747(3)	5.0(1)
C30	0.9063(5)	-0.092(1)	0.3191(4)	5.5(2)
C31	1.0473(4)	0.312(1)	0.2557(4)	4.3(2)
O32	1.0768(4)	0.2471(8)	0.3076(3)	6.2(2)
O33	1.0402(4)	0.4668(7)	0.2495(4)	6.7(2)
C34	1.0692(8)	0.560(1)	0.3126(6)	9.6(3)
C35	0.6020(4)	0.730(1)	-0.0058(4)	4.2(2)
O36	0.5731(3)	0.7185(9)	0.0494(3)	6.1(2)
O37	0.5641(4)	0.733(1)	-0.0625(4)	9.6(2)
C38	0.4886(4)	0.725(2)	0.0411(6)	8.2(3)
O39	0.7261(4)	0.7755(8)	0.1350(4)	3.4(1)
O40	0.7427(4)	0.6912(7)	0.1827(3)	5.9(1)
O41	0.6916(4)	0.9130(6)	0.1371(3)	5.7(1)
C42	0.6660(6)	0.950(1)	0.2024(5)	7.3(2)
C43	0.283(2)	0.416(4)	0.299(2)	33(1)*
C44	0.252(2)	0.527(4)	0.251(2)	28(1)*
O45	0.232(1)	0.471(3)	0.199(1)	38(1)*
O46	0.232(1)	0.666(2)	0.266(1)	25.0(7)*
C47	0.201(2)	0.805(4)	0.217(2)	29(1)*
C48	0.1867	0.9484	0.2602	37*

CAS-Registry-Nummern

1a: 18895-06-2 / 1c: 135524-18-4 / 2b: 103826-38-6 / 2c: 135524-19-5 / 5: 135524-20-8 / 6: 135560-23-5 / 8: 135524-21-9 / 9: 135524-22-0 / 10: 135635-73-3 / 13: 135524-23-1 / 14: 135635-74-4 / 16: 135524-24-2 / 17: 135524-25-3 / 17 · 0.5 Ethylacetat: 135636-77-0 / 25: 135560-24-6 / 26: 135636-76-9 / 27: 135560-25-7 / 28: 135560-26-8 / 3,4-Furandicarboxaldehyd: 7040-25-7 / 1,3-Acetondicarbonsäure-dimethylester: 1830-54-2 / Acetylendicarbonsäure-dimethylester: 762-42-5

- * Herrn Professor Karl Heinz Büchel zum 60. Geburtstag gewidmet.
75. Mitteilung: W. Marterer, O. Klingler, R. Thiergardt, E. Beckmann, H. Fritz, H. Prinzbach, *Chem. Ber.* **124** (1991) 621.
 - H. Prinzbach, G. Fischer, G. Rihs, G. Sedelmeier, E. Heilbronner, Z.-z. Yang, *Tetrahedron Lett.* **23** (1982) 1251; G. Fischer, D. Hunkler, H. Prinzbach, G. Rihs, H. Fritz, *ibid.* **25** (1984) 2459; O. Klingler, H. Prinzbach, *Angew. Chem.* **99** (1987) 579; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 566; R. Gleiter, C. Sigwart, H. Irngartinger, S. Gries, W. Marterer, O. Klingler, H. Prinzbach, *Tetrahedron Lett.* **29** (1988) 185; H. Irngartinger, D. Kallaß, H. Prinzbach, O. Klingler, *Chem. Ber.* **122** (1989) 175; E. Beckmann, N. Bahr, H. Prinzbach, G. Rihs, *Tetrahedron Lett.* **31** (1990) 1125.
 - H. Prinzbach, J. Rivier, *Helv. Chim. Acta* **53** (1970) 2201; H. Prinzbach, J. Rivier, G. Englert, *ibid.* **53** (1970) 2219.
 - H. Prinzbach, H. Bingmann, H. Fritz, J. Markert, L. Knothe, W. Eberbach, J. Brokatzy-Geiger, *Chem. Ber.* **119** (1986) 589, und dort zitierte Literatur.
 - H. Prinzbach, H. Bingmann, J. Markert, G. Fischer, L. Knothe, W. Eberbach, J. Brokatzy-Geiger, *Chem. Ber.* **119** (1986) 589; H. Prinzbach, H. Bingmann, H. Fritz, J. Markert, L. Knothe, W. Eberbach, J. Brokatzy-Geiger, J. C. Sekutowski, C. Krüger, *ibid.* **119** (1986) 616, und dort zitierte Literatur.
 - W. Tochtermann, G. Olsson, *Chem. Rev.* **89** (1989) 1203, und dort zitierte Literatur.
 - T. Nakazawa, F. Nishikawa, M. Ashizawa, M. Jinguji, H. Yamochi, I. Murata, *Chem. Lett.* **1985**, 1281; T. Nakazawa, M. Ashizawa, M. Jinguji, M. Yamaguchi, I. Murata, *ibid.* **1986**, 2045; T. Nakazawa, M. Ishihara, M. Jinguji, M. Yamaguchi, H. Yamochi, I. Murata, *ibid.* **1988**, 1647.
 - M. J. Cook, E. J. Forbes, *Tetrahedron* **24** (1968) 4501.
 - Nomenklatur und Bezifferung der polycyclischen Gerüste wurden mit dem POLCYC-Programm von G. Rücker und C. Rücker [*Chimia* **44** (1990) 116] erstellt.
 - A. S. Kende, *J. Am. Chem. Soc.* **88** (1966) 5026; T. Asao, M. Oda, *Carbocyclische π -Elektronensysteme in Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. V/2c, S. 751, Thieme, Stuttgart 1985.
 - S. Itô, Y. Fujise, M. C. Woods, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 1059.
 - W. Eberbach, M. Perroud-Argüelles, H. Achenbach, E. Druckrey, H. Prinzbach, *Helv. Chim. Acta* **54** (1971) 2579.
 - P. Deslongchamps, J. Kallos, *Can. J. Chem.* **45** (1967) 2235.
 - C. Grund, *Dissertation*, Univ. Freiburg, 1990.
 - D. Stusche, H. Prinzbach, *Chem. Ber.* **106** (1973) 3817.
 - E. W. Garbisch, Jr., *J. Org. Chem.* **30** (1965) 2109.
 - Übersicht: D. I. Schuster in *The Chemistry of Enones*, Part 2 (S. Patai, Z. Rappoport, Ed.), S. 623, J. Wiley, New York 1989.
 - M. Mintas, D. I. Schuster, P. G. Williard, *Tetrahedron* **44** (1988) 6001.
 - Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55309, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
 - F. H. Allen, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **36** (1980) 81; F. H. Allen, *ibid.* **37** (1981) 890; C. Rücker, H. Prinzbach, H. Irngartinger, R. Jahn, H. Rodewald, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 1565; C. Brückner, H.-U. Reissig, *Chem. Ber.* **120** (1987) 617; H.-U. Reißig, *Top. Curr. Chem.* **144** (1988) 73.
 - H. Irngartinger, R. Jahn, H. Rodewald, C. T. Kiers, H. Schenk, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **42** (1986) 847.
 - W. Tochtermann, C. Vogt, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, in Vorbereitung; wir danken Prof. Tochtermann für die Überlassung der Dissertation von C. Vogt.
 - E. Haselbach, H.-D. Martin, *Helv. Chim. Acta* **57** (1974) 472.
 - P. M. Warner, *Chem. Rev.* **89** (1989) 1067.
 - L. W. Jenneskens, G. B. M. Kostermans, H. J. ten Brink, W. H. de Wolf, F. Bickelhaupt, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1985**, 2119.
 - Enraf-Nonius 1987, *Structure Determination Package*, Delft. P. Main, S. J. Fiske, S. E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J. P. Declercq, M. M. Woolfson (1980), MULTAN 82, *A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*, University of York, England, and Louvain, Belgium.