

Synthese mittlerer und großer Ringe, XXXI<sup>[1]</sup>

# Die [6](3,6)Oxepinophan-[6](2,5)Furanophan-Ringverengung mit Rutheniumtetroxid

Werner Tochtermann<sup>\*a</sup>, Kay Luttmann<sup>a</sup>, Norbert Sdunnus<sup>a</sup>, Eva-Maria Peters<sup>b</sup>, Karl Peters<sup>b</sup> und Hans Georg von Schnering<sup>b</sup>

Institut für Organische Chemie der Universität Kiel<sup>a</sup>,  
Olshausenstraße 40, W-2300 Kiel 1

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung<sup>b</sup>,  
Heisenbergstraße 1, W-7000 Stuttgart 80

Eingegangen am 8. Februar 1992

**Key Words:** Oxepines / Furans / Ruthenium tetroxide / Iron complexes / Heterophanes

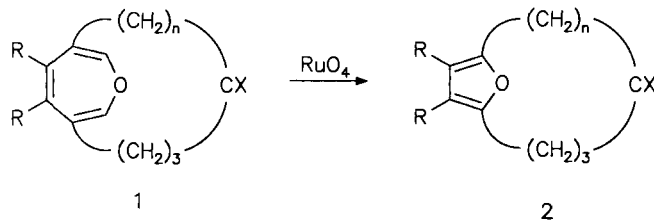
## Synthesis of Medium and Large Rings, XXXI<sup>[1]</sup>. – The [6](3,6)Oxepinophane-[6](2,5)Furanophane Ring Contraction with Ruthenium Tetroxide

A one-pot synthesis of the furanophanes **2a** and **2b** by ring contraction of the oxepinophanes **1a** and **1b** is described. Evidence is presented that the reaction proceeds by subsequent oxidation of two double bonds via the intermediates **3** and **4**. On treatment with hydrochloric acid *cis-4* gives **2a** by 1,4-elimination of hydrogen peroxide. The oxidation of the

[7](3,6)oxepinophane **1c** leads to a complex mixture of the products **2d** and **6–10**. **2a** undergoes Diels-Alder reactions with benzyne and 2,3-naphthalene to give **11** and **12**. The latter forms the stable iron tricarbonyl complex **13**. The structures of **2c**, **4**, **10**, **11**, and **13** have been established by X-ray analyses.

### 1. Synthese der Furanophane **2a–c**

Die leicht herstellbaren [6](3,6)Oxepinophane des Typs **1**<sup>[2]</sup> sind zahlreichen wertvollen Abwandlungen zugänglich<sup>[3]</sup>. In Abhängigkeit vom Substitutionsmuster an C-4 und C-5 lassen sie sich zu [6]Paracyclophanen desoxygenieren<sup>[4]</sup>, durch Belichtung in Methanohydroazulene umlagern<sup>[5]</sup> oder mit Rutheniumtetroxid zu makrocyclischen Bis- $\alpha$ -diketonen oxidieren<sup>[6]</sup>. 1987 beobachteten wir<sup>[7]</sup> eine weitere überraschende Reaktion dieser Ansaverbindungen, und zwar die Ringverengung der Oxepindicarbonsäureester **1a** und **1b** zu den Furanophanen **2a** und **2b** in einer Eintopfreaktion mit Rutheniumtetroxid.



	1	n	X	R
a	2	H <sub>2</sub>	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
b	2	O	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
c	3	H <sub>2</sub>	COOCH <sub>3</sub>	

	2	n	X	R
a	2	H <sub>2</sub>	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
b	2	O	COOH	
c	2	O	COOCH <sub>3</sub>	
d	3	H <sub>2</sub>	COOCH <sub>3</sub>	

Wir berichten hier ausführlich über die Ergebnisse der Vorveröffentlichung<sup>[7]</sup> sowie unsere Versuche zum Mechanismus dieser Oxepin-Furan-Umwandlung<sup>[8]</sup>.

Die vorliegende Studie ergab sich aus der von uns früher durchgeführten Lemieux-Oxidation von **1a** und **1b**<sup>[9]</sup> mit Kaliumpermanganat/Natriummetaperiodat, die unter Spaltung der C(2)=C(3)-Doppelbindung zu Ameisensäure-enol-estern des Typs **3** geführt hatte<sup>[2,10]</sup>.

Für die Spaltung beider Enolether-Doppelbindungen von **1** bot sich Rutheniumtetroxid an, das nach dem einfachen und preiswerten Verfahren von Sharpless und Mitarbb.<sup>[11]</sup> in situ aus katalytischen Mengen Rutheniumtrichlorid und Natriummetaperiodat in einem zweiphasigen Tetrachlormethan/Acetonitril/Wasser-System erzeugt wird. Nach 23stündiger Umsetzung von **1a** mit diesen Reagenzien bei Raumtemperatur isolierten wir nach anschließender Filtration über Kieselgel und Aluminiumoxid in 34proz. Ausb. das Furanophan **2a** als farbloses Öl. Die analoge Reaktion von **1b** bei allerdings stark verkürzter Reaktionszeit von 90 min und mit anderen Molverhältnissen führte zunächst zu einem relativ instabilen, Hydroxylgruppen enthaltenden Rohprodukt (**IR**), welches nach Erhitzen mit Salzsäure in 56proz. Ausb. (über zwei Stufen bez. auf **1b**) die Furanophancarbonsäure **2b** lieferte (Einzelheiten im Experimentellen Teil).

Die Konstitutionen **2a** und **2b** wurden vor allem durch Vergleich der <sup>13</sup>C-NMR- und UV-Spektren mit denen der Furan-3,4-dicarbonsäure<sup>[5,12]</sup> nahegelegt und schließlich durch die Röntgenstrukturanalyse des aus **2b** und Diazomethan erhaltenen Dimethylesters **2c** bewiesen (Abb. 1).

**2c** wurde zunächst in der zentrosymmetrischen Raumgruppe *P2<sub>1</sub>/n* verfeinert (*R* = 0.105). Hier führte die starke Anisotropie der Schwingungsellipsoide zu einem Split-Mo-

dell, das in der azentrischen Raumgruppe  $P2_1$ , ohne Splitting besser beschreibbar ist ( $R = 0.077$ ). Daraus ergaben sich allerdings zwischen den beiden unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit deutliche geometrische Differenzen hinsichtlich der Bindungsabstände und -winkel, die wir uns nicht erklären können. Aufgrund des niedrigen Schmelzpunktes sind aber dynamische Ursachen nicht auszuschließen. Das wichtigste Ergebnis, die Konstitution des Moleküls **2c**, ist zweifelsfrei gesichert. Auf eine detaillierte Diskussion der Abstände und Bindungswinkel wird verzichtet.

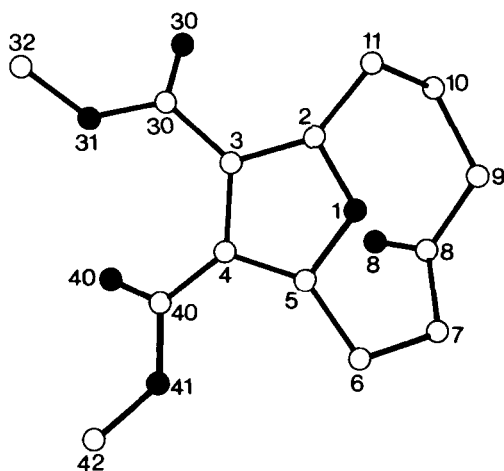


Abb. 1. Molekül **2c** im Kristall mit der Benennung der Atome; Sauerstoffatome sind schwarz gekennzeichnet

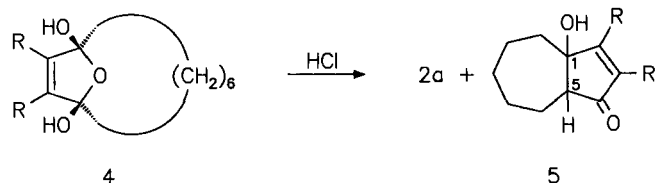
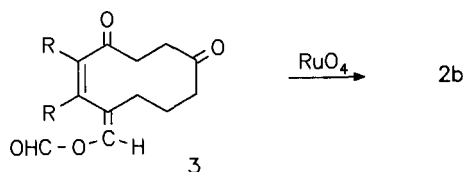
Die hier an den Beispielen **1a** → **2a** und **1b** → **2b/2c** beschriebene Transformation<sup>[13]</sup> von Oxepinen in Furane stellt formal eine Umkehr der Prinzbach-Reaktionsfolge<sup>[3,14]</sup> dar, die Furane über Oxaquadricyclane in Oxepine überführt. In der Stickstoffreihe sind Ringverengungen von Azeptinen zu Pyrrolen bekannt<sup>[13]</sup>. Die von uns erstmals 1987 hergestellten [6](2,5)Furanophane **2a–c** besitzen die bislang kürzeste Kohlenstoffverbrückung bei diesen Heterocyclen zwischen C-2 und C-5<sup>[15]</sup>. Erst kürzlich gelang Eberbach und Laber<sup>[16]</sup> die Synthese von noch stärker gespannten [6](2,5)Furanophanen mit einer Doppelbindung in der Ansakette<sup>[29]</sup>.

## 2. Zum Verlauf der Furanophan-Bildung

Zur Aufklärung der unerwarteten Furanophanbildung wurden folgende Experimente unternommen: Der durch Lemieux-Oxidation einer Enolether-Doppelbindung von **1b** zugängliche Enolester **3**<sup>[10]</sup> ließ sich durch Weiteroxidation mit Rutheniumtetroxid ebenfalls in **2b** überführen (Ausb. 63%), wodurch das Auftreten von **3** als Zwischenprodukt der **2b**-Synthese nahegelegt wird. In einem Versuch zur **1a**-Oxidation (Vorschrift 2 im Experimentellen Teil) wurde das Produktgemisch durch Blitz-Chromatographie an Kieselgel getrennt, wobei 24% Furanophan **2a**, 18% Dihydroxydihydrofuranophan **4** und 4% Hydroazulen **5** isoliert wurden.

Die Konstitutionen **4** und **5** werden durch die im Experimentellen Teil angegebenen spektroskopischen und ana-

lytischen Daten gesichert; die *cis*-Stellung der Hydroxylgruppen am Fünfring von **4** folgt aus der Röntgenstrukturanalyse (Abb. 2).



Erhitzte man das so gewonnene Dihydrofuran **4** mit 2 N HCl, bildeten sich 60% Furanophan **2a** und 26% Hydroazulen **5**. Hieraus läßt sich folgender Verlauf für die Ringverengung **1a** → **2a** ableiten: Rutheniumtetroxid oxidiert nacheinander die beiden Enolether-Doppelbindungen von **1a** zu **3** ( $\text{CH}_2$  statt  $7\text{-CO}$ ) und dann zu **4**. Dabei liegt **4** nicht als monocyclischer zehngliedriger Endion-dicarbonsäureester, sondern als doppeltes intramolekulares Halbacetal **4** (Anwesenheit von Wasser bei der Synthese!) vor. **4** geht dann bei der Chromatographie an Kieselgel oder mit Salzsäure eine *cis*-1,4-Eliminierung von Wasserstoffperoxid zu **2a** ein. Die leicht eintretende Abspaltung von Wasserstoffperoxid aus *cis*-**4** ist im Einklang mit Literaturbefunden<sup>[17]</sup>, nach denen 1,4-Eliminierungen von *cis*-konfigurierten Al-

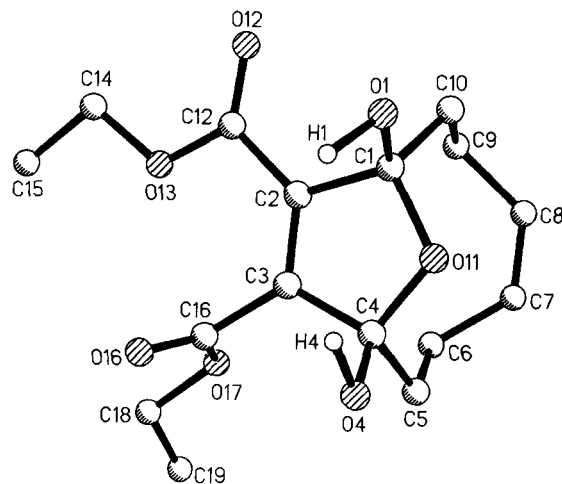


Abb. 2. Molekül **4** im Kristall mit der Benennung der Atome. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] (Standardabweichungen): C(1)–C(2) 152.0(7), C(2)–C(3) 132.0(7), C(3)–C(4) 149.3(7), C(4)–O(11) 142.2(7), C(1)–O(11) 143.1(7), C(4)–O(4) 140.9(7), C(1)–O(1) 140.8(8); C(1)–C(2)–C(3) 110.2(4), C(2)–C(3)–C(4) 110.6(4), C(3)–C(4)–O(11) 103.9(4), C(1)–O(11)–C(4) 112.5(4), C(2)–C(1)–O(11) 102.6(4), C(2)–C(1)–C(10) 117.0(4), C(3)–C(4)–C(5) 115.2(5)

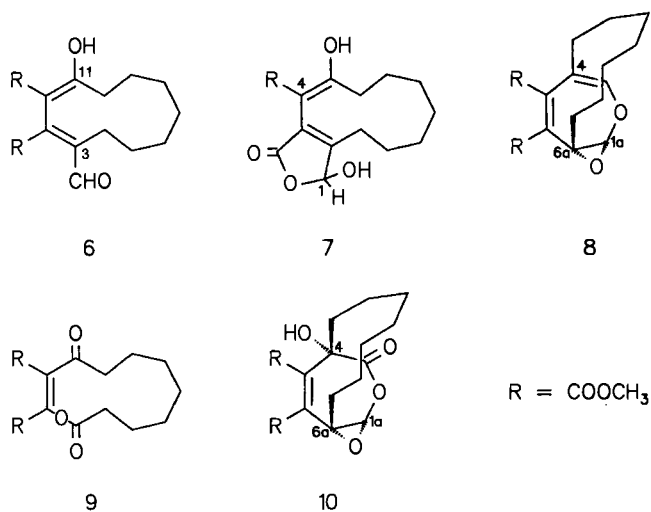
kenen zu *cis(oiden)* Dienen eine *syn*-Stereochemie bevorzugen. Ein nach der Reaktion durchgeführter Peroxid-Test<sup>[18]</sup> verlief positiv. Allerdings können wir bei der Variante mit Salzsäure nicht ausschließen, daß dort zunächst ein OH–Cl-Austausch mit nachträglicher Eliminierung von unterchloriger Säure oder von Chlor stattfindet.

Als Nebenprodukt bildet sich in einer für Zehnringe typischen Reaktion<sup>[19]</sup> das intramolekulare Aldoladdukt **5**. Der Schritt **4** → **2a** zeigt Verwandtschaft mit einer sehr alten, bemerkenswerten Reaktion, nämlich der Bildung von 3,4-Dibenzoyl-2,5-diphenylfuran aus Tetrabenzoyl-ethylen<sup>[20]</sup>, die unter gleichzeitiger Oxidation von Iodwasserstoff und Bromwasserstoff zu Iod bzw. Brom in Eisessig erfolgt. Als Intermediate wurde dabei Zwitterionen oder ein Epoxid formuliert<sup>[20]</sup>, die formal Dehydratisierungsprodukten von **4** entsprechen<sup>[7]</sup>. Da **4** als „Hydrat“ eines Tetracarbonyl-substituierten Alkens angesehen werden kann, liegt der gezogene Vergleich auf der Hand.

Das Hauptprodukt der Rutheniumtetroxid-Oxidation von **1a** wird von den jeweiligen Versuchsbedingungen bestimmt, wobei sowohl die Molverhältnisse von **1a** zu Natriummetaperiodat und zu Rutheniumtrichlorid als auch die Versuchsdauer von Bedeutung sind. In Abhängigkeit von diesen Parametern läßt sich die Reaktion so lenken, daß entweder das Spaltungsprodukt einer C=C-Doppelbindung (**3**, CH<sub>2</sub> statt 7-CO) oder das Furanophan **2a**, das die Spaltung von zwei Doppelbindungen erfordert, oder sogar Korksäure, für deren Bildung die drei Doppelbindungen des Oxepinringes gespalten werden müssen, als Hauptprodukte anfallen. Eine Übersicht gibt Tab. 1 im Experimentellen Teil.

Wie empfindlich die Rutheniumtetroxid-Oxidation auf Veränderungen anspricht, zeigen schließlich die Ergebnisse in der homologen Heptanoreihe<sup>[3,5]</sup> mit einer zusätzlichen Methylengruppe in der Ansabrücke. Wiederum in Abhängigkeit von den Bedingungen entstehen in geringen bis mäßigen Ausbeuten Gemische von **6** und **7** oder von **2d** (Ausbeute nur 2%) und **8–10** (Einzelheiten im Experimentellen Teil).

Produkte des Typs **6–8** sind aus früheren Arbeiten in der Hexanoreihe bekannt<sup>[2,10]</sup>.



Die Konstitution **9** wurde aus den Spektren abgeleitet; für **10** liegt eine Röntgenstrukturanalyse vor (Abb. 3).

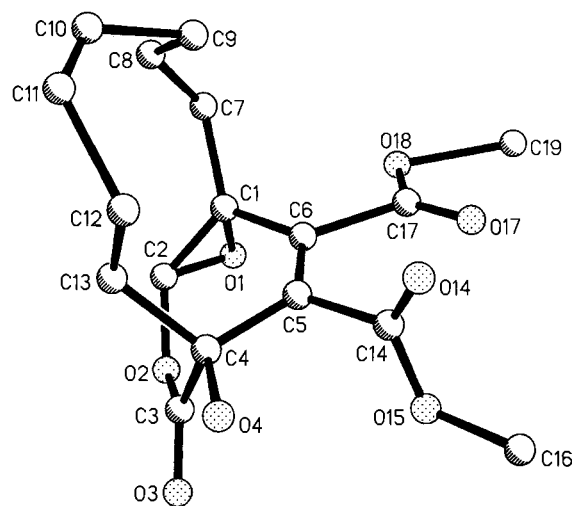


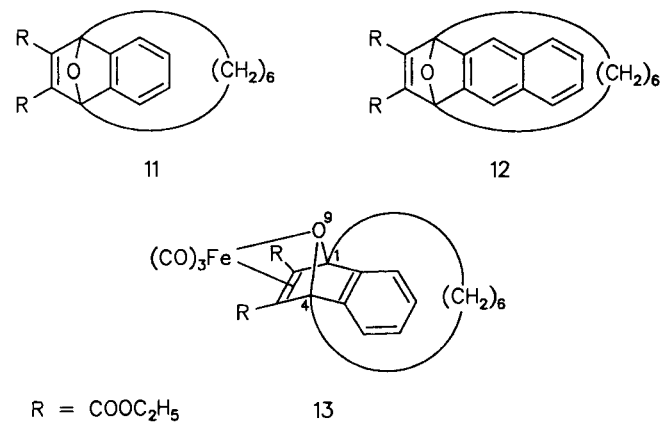
Abb. 3. Molekül **10** im Kristall mit der Benennung der Atome. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] (Standardabweichungen): C(1)–C(2) 140.5(13), C(5)–C(6) 132.5(11), O(1)–C(2) 137.2(13), O(1)–C(1) 145.4(11); C(1)–O(1)–C(2) 59.6(6), O(1)–C(1)–C(2) 57.3(6), O(1)–C(2)–C(1) 63.1(6)

Nach den bisherigen Erfahrungen dürfte sich unser Weg vor allem zur präparativen Gewinnung von [6](2,5)-Furanophanen des Typs **2a–c** eignen.

### 3. Reaktionen des Furanophans **2a**

Das im Gramm-Maßstab zugängliche Furanophan **2a** bot sich für Diels-Alder-Reaktionen mit Arinen an. Die Addukte sollten im Hinblick auf die Gewinnung von [6]Naphthalino- und Anthracenophanen geprüft werden. Vertreter dieser kurzkettigen [6]Phane wurden erstmals 1990 von Tobe, Gleiter und Mitarb.<sup>[21]</sup> beschrieben.

Analog zur Umsetzung von [2.2](2,5)Furanophan mit Deyhydrobenzol<sup>[22]</sup> erzeugten wir das Dienophil aus Benzoldiazonium-2-carboxylat und erhielten 25% des Oxanorbornadiens **11** neben 33% Edukt **2a**; die analoge Abfangreaktion von 2,3-Dehydronaphthalin (aus 2-Naphthyldiazonium-3-carboxylat) führte zu 15% **12** neben 34% unumgesetztem **2a**.



Die Röntgenstrukturanalyse von **11** (Abb. 4) zeigt, daß im Cycloaddukt erwartungsgemäß sowohl der Oxanorbordien-Sauerstoff als auch die Hexanobrücke auf derselben Seite der Aromatenebene (in Abb. 4 und 5 nach hinten) liegen, d. h. „syn-ständig“ sind. Das gleiche sollte für **12** gelten, dessen NMR-Spektren große Ähnlichkeiten mit denen von **11** aufweisen.

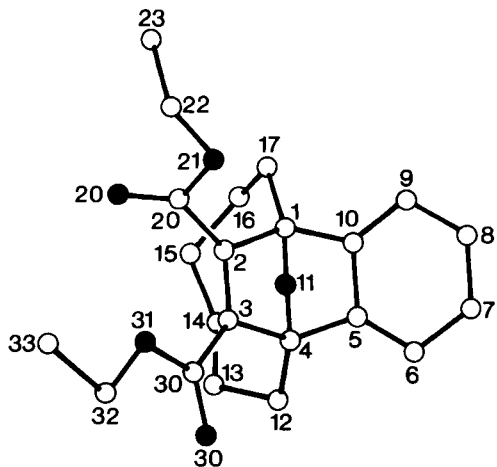


Abb. 4. Molekül **11** im Kristall mit der Benennung der Atome. Sauerstoffatome sind schwarz gekennzeichnet. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] (Standardabweichungen): C(1)–C(2) 155.9(2), C(2)–C(3) 132.5(3), C(3)–C(4) 154.9(3), C(4)–C(5) 155.0(3), C(5)–C(10) 142.0(3), C(1)–C(10) 155.0(3), C(1)–C(17) 152.2(3), C(4)–C(12) 150.8(4); C(10)–C(1)–C(17) 129.2(2), C(5)–C(4)–C(12) 130.1(2), C(12)–C(13)–C(14) 120.7(2), C(4)–C(12)–C(13) 108.1(2), C(1)–C(17)–C(16) 110.4(2), C(15)–C(16)–C(17) 120.6(2), C(2)–C(1)–C(17) 116.7(2), C(3)–C(4)–C(12) 117.5(2)

Die hohe Ringspannung in **11** äußert sich in stark aufgeweiteten Bindungswinkeln an den Brückenköpfen C(1) und C(4) sowie in der Hexanobrücke, wo man Werte zwischen 120 und 130° findet. Allerdings ist im Hinblick auf Interpretationen Vorsicht geboten, da gerade bei Cyclodecanen Beispiele bekannt sind, in den verschiedenen Konformere im kristallinen Zustand zu extremen Werten<sup>[23]</sup> führen.

Bislang scheiterten alle Versuche mit verschiedenen Reagenzien zur Desoxygenierung von **11** und **12**. Dabei wurden entweder die Edukte zurückgewonnen oder andere Produkte isoliert<sup>[8]</sup>.

Einen interessanten Verlauf nahm die Umsetzung von **11** mit Enneacarbonyldieisen nach dem Verfahren von Wege und Mitarbb.<sup>[24]</sup> Diese Autoren konnten 1,4-Dihydro-1,4-epoxynaphthalin in einen  $\eta^2$ -Fe(CO)<sub>4</sub>-Komplex überführen, in dem die Fe(CO)<sub>4</sub>-Gruppe syn-ständig zur Epoxybrücke angeordnet ist. Oberhalb 60°C tritt Zersetzung unter Bildung von Naphthalin ein. Nach 6stündigem Erhitzen von **11** mit Enneacarbonyldieisen in Benzol auf 40–50°C isolierte man in 58proz. Ausb. den rotbraunen Eisenkomplex **13**. Elementaranalyse, Massenspektrum und das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum mit einer deutlichen Hochfeldverschiebung der Signale von C(1)–C(4) wiesen auf einen Fe(CO)<sub>3</sub>-Komplex unter Beteiligung der C=C-Doppelbindung und der Sauerstoffbrücke hin, was durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt wurde (Abb. 5).

In **13** liegt ein verzerrtes Oktaeder vor. Die äquatoriale Fläche wird durch die beiden CO-Liganden mit C(25) und C(27) sowie durch die olefinischen Kohlenstoffe C(2) und C(3) aufgespannt. Der Ethersauerstoff und der dritte CO-Ligand mit C(26) nehmen die axialen Positionen ein; der O–Fe–C(26)-Winkel beträgt 160.8°<sup>[25,26]</sup>. Diese Ligandenanordnung zeigt Ähnlichkeit mit dem Fe(CO)<sub>3</sub>-Komplex von 2,3-Dihydrothiophen-1-oxid<sup>[26]</sup>.

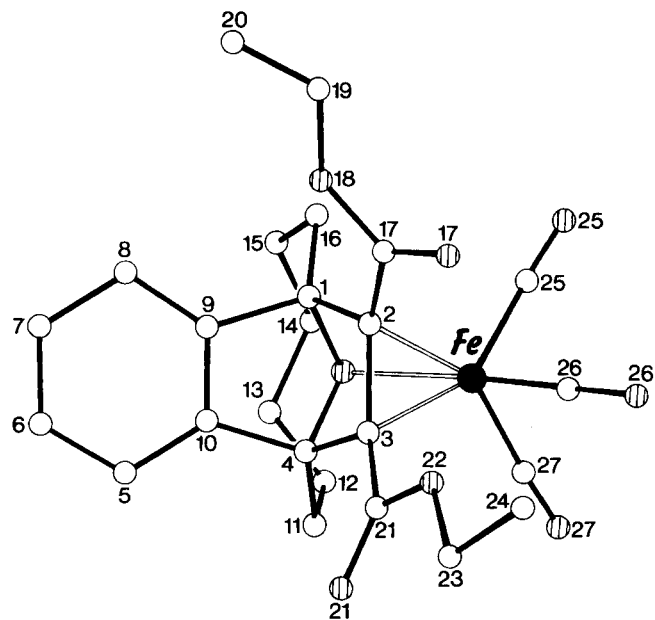


Abb. 5. Komplex **13** im Kristall mit der Benennung der Atome. Sauerstoffatome sind liniert gekennzeichnet. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] (Standardabweichungen): Fe–O(1) 208.2(2), Fe–C(2) 199.3(3), Fe–C(3) 199.0(3), Fe–C(25) 181.4(3), Fe–C(26) 177.0(3), Fe–C(27) 182.1(3); C(2)–C(3) 149.6(3); O(1)–Fe–C(26) 160.8(1), C(25)–Fe–C(26) 91.7(1), C(26)–Fe–C(27) 89.8(1); C(2)–C(1)–C(16) 128.9(2), C(3)–C(4)–C(11) 128.9(2), C(9)–C(1)–C(16) 115.1(2), C(10)–C(4)–C(11) 115.0(2)

**13** erwies sich als thermisch recht stabil und konnte nach längerem Erhitzen in siedendem Cyclohexan zu 76% zurückgewonnen werden. Die beim 1,4-Dihydro-1,4-epoxynaphthalin-System leicht erfolgende Desoxygenierung<sup>[24]</sup> ist hier – vermutlich wegen der Ringspannung des zu erwartenden [6]Phans – stark erschwert und tritt unter den genannten Bedingungen nicht ein.

Der *Stiftung Volkswagenwerk* (Projekt I/66 661) gilt unser Dank für gewährte Personal- und Sachmittel. Herrn Dr. Chr. Wolff sei für die Aufnahme und Diskussion zahlreicher NMR-Spektren herzlich gedankt.

### Experimenteller Teil

IR: Perkin-Elmer 283 B. – UV: Zeiss DMR 10. – <sup>1</sup>H-NMR: Varian EM 390 und Bruker AM 300, AC 200 P; TMS als interner Standard. Wenn nicht anders angegeben, handelt es sich um 90-MHz-Spektren. – <sup>13</sup>C-NMR: Bruker AM 300; TMS als interner Standard. Die zuerst genannte Aussage zur Multiplizität von Signalen bezieht sich nur auf die <sup>1</sup>J<sub>C,H</sub>-Kopplung. Mit \* und \*\* gekennzeichnete Signale sind austauschbar. – MS: Finnigan MAT 8230. Angegeben sind nur der Molekül- und der Basis-Peak; weitere

Einzelheiten siehe Lit.<sup>[8]</sup> – Säulenchromatographische Trennungen: Kieselgel MN 60, Korngröße 0.06–0.20 mm, der Fa. Macherey-Nagel und Kieselgel 60, Korngröße unter 0.06 mm, der Fa. Merck. – Blitzchromatographie: bei ca. 1.5 bar, Stickstoff. – Schmelzpunkte: Büchi-Gerät nach Dr. Tottoli. – Die Reagenzien und Lösungsmittel wurden nach Standardverfahren gereinigt und getrocknet.

1) [6]/(2,5)Furanophan-3,4-dicarbonsäure-diethylester (2,5-Hexanofuran-3,4-dicarbonsäure-diethylester) (**2a**): 8.0 g (25.0 mmol) Oxepin **1a**<sup>[2]</sup> und 26.72 g (125.0 mmol) Natriummetaperiodat wurden mit 120 ml Tetrachlormethan, 120 ml Acetonitril und 180 ml Wasser aufgenommen. Zu dieser Suspension gab man unter Rühren 125 mg (1.9 mol-%) Rutheniumtrichlorid-Trihydrat. Anschließend wurde 23 h kräftig gerührt, wobei sich der Ansatz langsam hell färbte. Der Niederschlag wurde filtriert, mit Dichlormethan gewaschen und die wäßrige Phase des zweiphasigen Filtrats dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen trocknete man mit Natriumsulfat. Nach Entfernen der Lösungsmittel wurde der schwarze Rückstand mit etwas Ether aufgenommen und mit ca. 500 ml Ether über 70 g Kieselgel filtriert. Nach Entfernen des Ethers blieb ein gelbes Öl zurück, welches noch durch Korksäurekristalle verunreinigt war. Anschließend wurde wieder mit etwas Ether aufgenommen und über 70 g neutrales Aluminiumoxid Akt.-Stufe I filtriert. Die Reinheit der gewonnenen Fraktionen wurde dünnschichtchromatographisch mit Dichlormethan/*n*-Pentan (3:2)/Aluminiumoxid kontrolliert. Nach Entfernen des Ethers isolierte man 2.50 g (34%) **2a** als farbloses Öl. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.03–1.47 (m, 4H, 2 CH<sub>2</sub>), darin bei 1.32 (t, *J* = 7.2 Hz, 6H, 2 CH<sub>3</sub>), 1.50–1.90 (m, 4H, 2 CH<sub>2</sub>), 2.88 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H, an C-6 und 2H an C-11), 4.23 (q, *J* = 7.2 Hz, 4H, 2 OCH<sub>2</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 14.25 (q, 2 CH<sub>3</sub>), 27.76 (t, 2 CH<sub>2</sub>), 29.49 (t, 2 CH<sub>2</sub>), 32.00 (t, 2 CH<sub>2</sub>), 60.46 (t, 2 OCH<sub>2</sub>), 115.13 (s, C-3, -4), 163.30 (s, 2 O–C=O), 163.48 (s, C-2, -5). – MS (70 eV): *m/z* (%) = 294 (24) [M<sup>+</sup>], 221 (100) [M – C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>].

2) Rutheniumtetroxid-Oxidation von **1a** zu **2a**, (2R\*,5S\*)-(±)-2,5-Dihydro-2,5-dihydroxy-2,5-hexanofuran-3,4-dicarbonsäure-diethylester (**4**) und 1-Hydroxy-4-oxobicyclo[5.3.0]dec-2-en-2,3-dicarbonsäure-diethylester (**5**): 3.00 g (9.38 mmol) Oxepin **1a** und 10.02 g (46.88 mmol) Natriummetaperiodat wurden in 45 ml Acetonitril, 45 ml Tetrachlormethan und 67 ml Wasser aufgenommen. Zu dieser Suspension wurden unter kräftigem Rühren 47 mg (2.4 mol-%) Rutheniumtrichlorid-Hydrat gegeben. Es wurde 20 h bei Raumtemp. gerührt, anschließend der Niederschlag abfiltriert und mit Dichlormethan gewaschen. Die organische Phase des Filtrats wurde abgetrennt und die wäßrige Phase noch zweimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. Natriumhydrogencarbonatlösung und mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der schwarze Rückstand mit Ether über Kieselgel filtriert und anschließend einer Blitz-Chromatographie mit Ether an Kieselgel unterworfen. Aus der ersten Fraktion isolierte man 650 mg (24%) **2a** und aus der zweiten 102 mg (4%) **5** als farbloses Öl. Die dritte Fraktion lieferte 731 mg eines hellgelben Öls, das mit Ether/Pentan 543 mg (18%) kristallines **4** vom Schmp. 107 °C lieferte.

**4**: IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3500, 3480 cm<sup>-1</sup> (OH), 1735, 1705 (C=O), 1660 (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz): δ = 1.00–1.69 (m, 8H, darin bei 1.319 t, <sup>3</sup>*J* = 7.1 Hz, 6H, 2 CH<sub>3</sub>), 1.886 (dd, *J* = 14.3 und 11.0 Hz, 2H an C-5 und C-10), 2.191 (dd, *J* = 14.5 und 7.3 Hz, 2H an C-5 und C-10), 4.297 (q, <sup>3</sup>*J* = 7.1 Hz, 4H, 2 OCH<sub>2</sub>), 4.46 (s, breit, austauschbar, 2H, 2 OH). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 13.98 (q, 2 CH<sub>3</sub>), 19.17 (t, 2 CH<sub>2</sub>), 26.44 (t, 2 CH<sub>2</sub>), 35.94 (t, C-5, -10), 61.97

(t, 2 OCH<sub>2</sub>), 109.74 (s, C-1, -4), 140.57 (s, C-2, -3), 162.72 (s, 2 CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>). (Bezifferung wie in Abb. 2.)

C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>O<sub>7</sub> (328.4) Ber. C 58.53 H 7.37 Gef. C 58.52 H 7.33

**5**: IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 3200–3600 cm<sup>-1</sup> (OH), 1700–1750 (C=O), 1640 (C=C). – UV (CH<sub>3</sub>CN): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 215 nm (4.02). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ = 1.342 (t, <sup>3</sup>*J* = 7 Hz, 6H, 2 CH<sub>3</sub>), 1.366–2.173 (m, 10H, 5 CH<sub>2</sub>), 2.753 (dd, <sup>3</sup>*J* = 9.5 und 4.2 Hz, 1H, 5-H), 3.114 (s, austauschbar, 1H, OH), 4.316 und 4.338 (AB-Teil eines ABX<sub>3</sub>-Systems, <sup>2</sup>*J* = 10, <sup>3</sup>*J* = 7 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.363 und 4.363 (AB-Teil eines ABX<sub>3</sub>-Systems, <sup>2</sup>*J* = 10, <sup>3</sup>*J* = 7 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 13.93 (q, CH<sub>3</sub>), 14.09 (q, CH<sub>3</sub>), 22.90 (t, C-9), 26.54\* (t, C-7), 26.98\* (t, C-8), 30.92 (t, C-6), 36.42 (t, C-10), 60.00 (d, C-5), 61.87 (t, OCH<sub>2</sub>), 62.35 (t, OCH<sub>2</sub>), 82.21 (s, C-1), 138.12 (s, C-3), 160.13 (s, C-2), 162.06 (s, CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 163.78 (s, CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 201.95 (s, C-4). – MS (70 eV): *m/z* (%) = 310 (2.4) [M<sup>+</sup>], 264 (100) [M<sup>+</sup> – C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH].

3) **2a** und **5** aus **4** und Salzsäure: 500 mg (1.52 mmol) **4** wurden in 20 ml 2 N HCl 45 min unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das entstandene farblose Öl viermal mit je 25 ml Dichlormethan/Ethanol (5:1) extrahiert. Ein nach der Reaktion durchgeführter Peroxidtext<sup>[18]</sup> verlief positiv. Die organische Phase wurde mit ges. Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das Rohprodukt mit Ether/Pentan (3:1) an Kieselgel chromatographiert. Aus der ersten Fraktion isolierte man 270 mg (60%) **2a** als farbloses Öl. Die zweite Fraktion lieferte 123 mg (26%) Hydroazulen **5** als farbloses Öl.

4) 8-Oxo-[6]/(2,5)furanophan-3,4-dicarbonsäure (8-Oxo-2,5-hexanofuran-3,4-dicarbonsäure) (**2b**): 4.0 g (12 mmol) Ketooxepin **1b**<sup>[9,10]</sup> und 21.0 g (98 mmol) Natriummetaperiodat wurden mit 60 ml Tetrachlormethan, 60 ml Acetonitril und 90 ml Wasser aufgenommen. Zu dieser Suspension gab man unter kräftigem Rühren 120 mg (3.8 mol-%) Rutheniumtrichlorid-Trihydrat, wobei sich der Ansatz dunkelbraun färbte. Anschließend rührte man 90 min bei Raumtemp., bis sich die Suspension hellgelb färbte. Danach versetzte man mit etwas Dichlormethan, entfernte die unlöslichen Bestandteile durch Filtration und trennte die organische Phase ab. Die wäßrige Phase wurde dreimal mit Dichlormethan extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen wurden mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen der Lösungsmittel wurde mit Essigester über 100 g Kieselgel filtriert. Nach erneutem Entfernen des Lösungsmittels erhielt man 2.92 g eines farblosen Öls. – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 3100–3700 (OH) cm<sup>-1</sup>, 1725 (C=O), 1665 (C=C).

Dieses instabile Rohprodukt wurde mit 100 ml 2 N HCl versetzt und 40 min unter Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen der Lösung fiel bereits festes **2b** aus. Anschließend wurde fünfmal mit Dichlormethan/Ethanol (5:1) extrahiert; die organischen Phasen wurden mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels kristallisierte man den festen Rückstand aus Ethanol/Pentan um. Ausb. 1.70 g (56% über beide Stufen) **2b** als farbloses Pulver vom Schmp. 234–236 °C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3700–2000 cm<sup>-1</sup> (OH), 1700 (C=O), 1620 (C=C). – UV (Ethanol): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 255 nm (3.79). – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 1.86–2.18 (m, 2H an C-10), 2.18–2.43 (m, 2H an C-9), 2.64 (t, *J* = 7 Hz, 2H an C-7), 2.96 (t, *J* = 6 Hz, 2H an C-11), 3.21 (t, *J* = 7 Hz, 2H an C-6), 11.85 (s, sehr breit, austauschbar, 2H, CO<sub>2</sub>H). – <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 26.13 (t, C-6), 26.68 (t, C-10 oder C-11), 28.06 (t, C-11 oder C-10), 41.03 (t, C-7), 42.82 (t, C-9), 113.85 (s, C-3 oder C-4), 115.59 (s, C-4 oder C-3), 162.05 (s, C-2 oder C-5), 164.75 (s, C-5 oder C-2), 164.69 (s, O–C=O), 165.06 (s, O–C=O), 211.14 (s, C-8). – MS (70 eV): *m/z* (%) = 252 (58) [M<sup>+</sup>], 178 (100).

C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> (252.2) Ber. C 57.15 H 4.80 Gef. C 56.89 H 4.85

5) 8-Oxo[6](2,5)-furanophan-3,4-dicarbonsäure-dimethylester (8-Oxo-2,5-hexanofuran-3,4-dicarbonsäure-dimethylester) (**2c**): Zur Suspension von 1.30 g (5.15 mmol) **2b** in 80 ml Dichlormethan wurden bei Raumtemp. langsam 70 ml einer ca. 0.15 M etherischen Diazomethanlösung getropft, bis die gelbe Farbe des Diazomethans längere Zeit verblieb. Durch Zugabe von etwas Kieselgel wurde überschüssiges Diazomethan zerstört. Anschließend filtrierte man über 30 g bas. Aluminiumoxid (II–III) mit Ether. Ausb. 1.24 g (86%) **2c** in farblosen Kristallen vom Schmp. 66 °C (aus Ether/Pentan). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1721  $\text{cm}^{-1}$  (C=O), 1709 (C=O), 1612 (C=C). – UV (CH<sub>3</sub>CN):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 251 nm (3.66). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.15–2.34 (m, 4H, 2 CH<sub>2</sub>), 2.60 (t,  $J$  = 7 Hz, 2H an C-7), 2.80–3.02 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.19 (t,  $J$  = 7 Hz, 2H an C-6), 3.84 (s, 6H, 2 OCH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 26.29 (t, C-6), 26.64 (t, C-10), 27.77 (t, C-11), 42.15 (t, C-7), 42.93 (t, C-9), 51.70 (q, OCH<sub>3</sub>), 51.78 (q, OCH<sub>3</sub>), 115.13 (s, C-3 oder C-4), 116.11 (s, C-4 oder C-3), 160.01 (s, C-2 oder C-5), 162.77 (s, O–C=O), 162.89 (s, C-5 oder C-2), 162.94 (s, O–C=O), 210.81 (s, C-8). – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 280 (46) [M<sup>+</sup>], 248 (100) [M – CH<sub>4</sub>O].

C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub> (280.3) Ber. C 60.00 H 5.75 Gef. C 59.56 H 5.75

6) Oxidation des Ameisensäure-enolesters **3** zu **2b**: 0.30 g (0.82 mmol) **3** und 1.43 g (6.7 mmol) Natriummetaperiodat wurden mit 6 ml Tetrachlormethan, 6 ml Acetonitril und 9 ml Wasser aufgenommen und zu dieser Suspension unter kräftigem Rühren 8.2 mg (3.8 mol-%) Rutheniumtrichlorid-Trihydrat gegeben, wobei sich der Ansatz dunkelbraun färbte. Anschließend rührte man 60 min bei Raumtemp., bis sich die Suspension hellgelb färbte. Danach arbeitete man analog zu 1) auf. Nach Filtration mit Essigester über Kieselgel erhielt man 0.22 g farbloses Öl, welches mit 50 ml 2 N HCl versetzt und 40 min unter Rückfluß erhitzt wurde. Ausb. 0.13 g (63%) **2b** vom Schmp. 234–236 °C (aus Ethanol/Pentan) nach zu 4) analoger Aufarbeitung.

7) Oxidativer Abbau des Oxepins **1a** zu Korksäure: Zur Suspension von 1.0 g (3.1 mmol) **1a** und 5.47 g (35.6 mmol) Natriummetaperiodat in 20 ml Tetrachlormethan, 20 ml Acetonitril und 30 ml Wasser wurden unter kräftigem Rühren 32 mg (3.8 mol-%) Rutheniumtrichlorid-Trihydrat gegeben. Der Ansatz wurde 2 h bei Raumtemp. gerührt. Nach zu 1) analoger Aufarbeitung wurde das Rohprodukt mit Essigester über 30 g Kieselgel filtrierte. Ausb. 0.28 g (52%) Korksäure vom Schmp. 139 °C aus Ether. Das IR-Spektrum stimmte mit dem eines Vergleichspräparats überein.

8) Oxidationsprodukte des Oxepins **1a**: 1.0 g (3.1 mmol) **1a** wurde unter den bei 7) beschriebenen Bedingungen mit unterschiedlichen Mengen Natriummetaperiodat und Rutheniumtrichlorid-Trihydrat umgesetzt. Die relativen Ausbeuten an **2a**, an Ameisensäure-enolester **3** (CH<sub>2</sub> statt 7-C=O) und Korksäure wurden <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch bestimmt (Tab. 1).

Tab. 1. Relative Ausbeuten (in %) [a] der Oxidationsprodukte von **1a** (Molverhältnisse bezogen auf 1 mmol Oxepin **1a**)

Ver-such Nr.	mmol NaIO <sub>4</sub>	mmol RuCl <sub>3</sub>	Rühr-zeit [h]	<b>2a</b>	Enol-ester <b>3</b> [c]	Kork-säure
1	3.1	0.019	3	13	52	–
2	5.0	0.019	23	38	–	25
3	8.2	0.019	1	31	–	46
4	8.2	0.038	2	?	?	52 <sup>[b]</sup>

[a] Die Produkte wurden durch folgende Signale identifiziert: **2a**:  $\delta$  = 2.88 (t, 4H); **3** (CH<sub>2</sub> statt 7-C=O):  $\delta$  = 7.15 (s, 1H) und 8.08 (s, 1H); Korksäure:  $\delta$  = 6.50 (breit, 2H). – [b] Isolierte Ausbeute. – [c] CH<sub>2</sub> statt 7-C=O.

9) Oxidation von **1c** zu 3-Formyl-11-hydroxycycloundeca-1(11),2-dien-1,2-dicarbonsäure-dimethylester (**6**) und 3,6,7,8,9,10,11,12-Octahydro-1,5-dihydroxy-3-oxo-1H-cycloundeca[c]furan-4-carbonsäure-methylester (**7**): 1.0 g (3.27 mmol) 3,6-Heptanooxepin **1c**<sup>[5,27]</sup> wurden in 15 ml Tetrachlormethan und 15 ml Acetonitril gelöst. Anschließend wurden 20 ml Wasser, 3.5 g (16.3 mmol) Natriummetaperiodat und 16 mg (2.3 mol%) Rutheniumtrichlorid-Hydrat zugegeben, und 23 h wurde bei Raumtemp. gerührt. Nach der zu 1) analogen Aufarbeitung wurde der schwarze Rückstand mit Ether über Kieselgel filtrierte und das Rohprodukt mit Ether/Pentan (1:1) an Kieselgel chromatographiert. Die erste Fraktion lieferte 59 mg (6%) **6** vom Schmp. 99 °C (aus Ether/Pentan). Aus der zweiten Fraktion erhielt man 270 mg (28%) **7** als farblose Kristalle vom Schmp. 139 °C (aus Ether/Pentan).

**6**: IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3600–3200  $\text{cm}^{-1}$  (OH), 1720 (Ester-C=O), 1680 (C=O), 1645, 1595 (C=C). – UV (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 248 nm (4.30). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  = 1.660–1.978 (m, 10H), 2.045 (dddd, <sup>2</sup> $J$  = 13.8, <sup>3</sup> $J$  = 8.7 und 4.2, <sup>4</sup> $J$  = 1.2 Hz, 1H, ax 4-H), 2.320 (dddd, <sup>2</sup> $J$  = 14.3, <sup>3</sup> $J$  = 9.0 und 4.2, <sup>4</sup> $J$  = 1.8 Hz, 1H, ax 10-H), 2.370 (ddd, <sup>2</sup> $J$  = 14.3, <sup>3</sup> $J$  = 6.8 und 4.6 Hz, 1H, eq 10-H), 2.578 (ddd, <sup>2</sup> $J$  = 13.8, <sup>3</sup> $J$  = 7.6 und 4.6 Hz, 1H, eq 4-H), 3.741 (s, 3H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.789 (s, 3H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 10.091 (d, <sup>4</sup> $J$  = 1.2 Hz, 1H, CHO), 13.177 (d, <sup>4</sup> $J$  = 1.8 Hz, 1H, OH). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 24.05 (t, CH<sub>2</sub>), 24.78 (t, CH<sub>2</sub>), 25.36 (t, CH<sub>2</sub>), 26.76 (t, CH<sub>2</sub>), 27.48 (t, CH<sub>2</sub>), 27.51 (t, CH<sub>2</sub>), 32.40 (t, CH<sub>2</sub>), 52.15 (q, OCH<sub>3</sub>), 52.67 (q, OCH<sub>3</sub>), 97.78 (s, C-1), 136.83 (s, C-3), 152.63 (s, C-2), 167.30 (s, 1-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 171.29 (s, 2-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 179.12 (s, C-11), 193.15 (d, CHO). – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 310 (6) [M<sup>+</sup>], 249 (100) [M<sup>+</sup> – CHO, – CH<sub>3</sub>OH].

**7**: IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3600–3100 (OH), 1725 (Lacton-C=O), 1660 (Ester-C=O). – UV (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 253 nm (3.71). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.10–2.57 (m, 14H, 7 CH<sub>2</sub>), 3.68 (s, 3H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 5.20 (s, breit, austauschbar, 1H, 1-OH), 5.97 (s, 1H, 1-H, 2. Diastereomer), 6.08 (s, 1H, 1-H, 1. Diastereomer), 13.11 (s, austauschbar, 1H, 5-OH). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) 1. Diastereomer (höhere Signalintensität):  $\delta$  = 21.61 (t, CH<sub>2</sub>), 23.54 (t, CH<sub>2</sub>), 24.42 (t, CH<sub>2</sub>), 25.27 (t, CH<sub>2</sub>), 26.80 (t, CH<sub>2</sub>), 28.52 (t, CH<sub>2</sub>), 31.49 (t, CH<sub>2</sub>), 52.07 (q, OCH<sub>3</sub>), 92.33 (s, C-4), 97.49 (d, C-1), 124.34 (s, C-3a), 166.47 (s, C-12a), 171.35 (s, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 171.61 (s, C-3), 180.20 (s, C-5). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) 2. Diastereomer (geringere Signalintensität):  $\delta$  = 21.61 (t, CH<sub>2</sub>), 24.29 (t, CH<sub>2</sub>), 24.39 (t, CH<sub>2</sub>), 25.00 (t, CH<sub>2</sub>), 26.00 (t, CH<sub>2</sub>), 28.90 (t, CH<sub>2</sub>), 31.19 (t, CH<sub>2</sub>), 52.01 (q, OCH<sub>3</sub>), 92.06 (s, C-4), 98.31 (d, C-1), 123.34 (s, C-3a), 165.26 (s, C-12a), 171.19 (s, C-3), 171.35 (s, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 180.07 (s, C-5). – MS (CI):  $m/z$  (%) = 297 (100) [M + H].

C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub> (296.3) Ber. C 60.80 H 6.80 Gef. C 60.95 H 7.08

10) Oxidation von **1c** in Gegenwart von Natriumcarbonat zu 2,5-Heptanofuran-3,4-dicarbonsäure-dimethylester (**2d**), (1aR\*,6aS\*)-(±)-1a,6a-Dihydro-4,6a-heptanooxireno[b]oxepin-5,6-dicarbonsäure-dimethylester (**8**), 4,12-Dioxo-3-oxacyclododec-1-en-1,2-dicarbonsäure-dimethylester (**9**) und (1aR\*,4R\*,6aS\*)-(±)-1a,3,4,6a-Tetrahydro-4-hydroxy-3-oxo-4,6a-heptanooxireno[b]oxepin-5,6-dicarbonsäure-dimethylester (**10**): In 30 ml Tetrachlormethan und 30 ml Acetonitril wurden 2 g (6.54 mmol) **1c** gelöst. Dann wurde nacheinander mit 50 ml Wasser, 11.5 g (52 mmol) Natriummetaperiodat, 40 mg (3 mol%) Rutheniumtrichlorid-Hydrat und 700 mg (13 mmol) Natriumcarbonat versetzt und bei Raumtemp. 64 h kräftig gerührt, wobei sich die zunächst schwarze Lösung langsam entfärbte. Der Niederschlag wurde abfiltriert und zweimal mit Dichlormethan gewaschen. Die wäßrige Phase des Filtrats extrahierte man noch zweimal mit Dichlormethan. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 25 ml ges. Natriumhydrogencarbonatlösung und 25 ml Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet.

Chromatographie des schwarzen Rückstandes mit Ether an Kieselgel lieferte 860 mg eines hellgelben Öls, welches einer Blitz-Chromatographie mit Ether an Kieselgel unterworfen wurde. Die erste Fraktion ergab 35 mg (2%) **2d** in farblosen Kristallen vom Schmp. 36.5°C (aus Ether). Aus der zweiten Fraktion kristallisierten 130 mg (6%) Epoxyoxepin **8** in farblosen Kristallen vom Schmp. 97°C (aus Ether/Pentan). Aus der dritten Fraktion erhielt man 8 mg (0.4%) **9** vom Schmp. 67°C. Die vierte Fraktion lieferte schließlich 128 mg (6%) **10** vom Schmp. 166°C (aus Ether/Pentan).

**2d**: IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1710, 1720 \text{ cm}^{-1}$  (C=O), 1575 (C=C). – UV (Acetonitril)  $\lambda_{\text{max}}$  (lg $\epsilon$ ) = 249 nm (3.92). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz):  $\delta = 0.22$  (dt,  $^2J = 6.8, ^3J = 6.8 \text{ Hz}$ , 2H an C-9), 1.17–1.56 (m, 4H), 1.66–1.77 (m, 4H), 2.87 (t,  $^3J = 6.0 \text{ Hz}$ , 4H, Allyl-H), 3.82 (s, 6H, 2  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 26.90$  (t,  $\text{CH}_2$ ), 27.01 (t, 2  $\text{CH}_2$ ), 27.26 (t, 2  $\text{CH}_2$ ), 27.46 (t, 2  $\text{CH}_2$ ), 51.61 (q, 2  $\text{OCH}_3$ ), 113.61 (s, C-3, -4), 160.75 (s, C-2, -5), 163.86 (s, 2  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ). – MS (CI):  $m/z$  (%) = 281 (100) [M + H].

$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_5$  (280.3) Ber. C 64.27 H 7.19 Gef. C 64.61 H 7.40

Daten des Kern-Overhauser-Effektes ( $^1\text{H-NMR}$  von **8**)

Einstrahlung bei $\delta$	Integral des Singulets bei $\delta = 5.10$	Integral der Methoxy-Protonen bei $\delta = 3.81$	Effekt
–	21.5 mm	127 mm	–
1.60	25.0 mm	116 mm	23%

**8**: IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1725, 1710 \text{ cm}^{-1}$  (C=O), 1620, 1585 (C=C). – UV (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg $\epsilon$ ) = 283 nm (3.84), 202 (4.04). –  $^1\text{H-NMR}$

( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.86$ –2.17 (m, 13H), 2.40–2.67 (m, 1H), 3.81 (s, 6H, 2  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 5.10 (s, 1H, 1a-H), 6.75 (s, leicht verbreitert, 1H, 3-H).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 21.92$  (t,  $\text{CH}_2$ ), 24.15 (t,  $\text{CH}_2$ ), 24.53 (t,  $\text{CH}_2$ ), 27.93 (t,  $\text{CH}_2$ ), 29.32 (t,  $\text{CH}_2$ ), 29.67 (t, C-13), 32.28 (t, C-7), 52.51 (q,  $\text{OCH}_3$ ), 52.59 (q,  $\text{OCH}_3$ ), 62.98 (s, C-6a), 91.26 (d, C-1a), 126.27 (s, C-5), 129.10 (s, C-4), 141.88 (s, C-6), 147.76 (d, C-3), 165.25 (s, 5- $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 167.50 (s, 6- $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ). – MS (CI):  $m/z$  (%) = 323 (100) [M + H], 291 (80) [M + H –  $\text{CH}_3\text{OH}$ ].

$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_6$  (322.4) Ber. C 63.34 H 6.88 Gef. C 63.17 H 6.61

**9**: IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1755 \text{ cm}^{-1}$  (Lacton-C=O), 1735, 1725 (Ester-C=O), 1675 (C=O), 1620 (C=C). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz):  $\delta = 1.30$ –1.86 (m, 10H), 2.54–2.61 (m, 2H), 2.74–2.81 (m, 2H), 3.816 (s, 3H,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 3.824 (s, 3H,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 21.55$  (t,  $\text{CH}_2$ ), 21.84 (t,  $\text{CH}_2$ ), 24.06 (t,  $\text{CH}_2$ ), 24.65 (t,  $\text{CH}_2$ ), 27.41 (t,  $\text{CH}_2$ ), 34.38 (t, C-5), 41.69 (t, C-11), 53.03 (q,  $\text{OCH}_3$ ), 53.23 (q,  $\text{OCH}_3$ ), 131.20 (s, C-1), 142.49 (s, C-2), 161.05 (s, 2- $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 162.52 (s, 1- $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 171.26 (s, C-4), 198.56 (s, C-12). – MS (CI):  $m/z$  (%) = 313 (100) [M + H].

**10**: IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3500 \text{ cm}^{-1}$  (OH), 1740 (C=O), 1725 (Ester-C=O), 1635 (C=C). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz):  $\delta = 1.28$ –1.98 (m, 12H), 2.60–2.65 (m, 2H), 3.84 (s, 3H,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 3.85 (s, 3H,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 4.00 (s, austauschbar, 1H, 4-OH), 5.27 (s, 1H, 1a-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 21.33$  (t, C-12), 22.40 (t,  $\text{CH}_2$ ), 25.53 (t,  $\text{CH}_2$ ), 25.78 (t,  $\text{CH}_2$ ), 27.02 (t,  $\text{CH}_2$ ), 32.96 (t, C-7), 38.07 (t, C-13), 52.54 (q,  $\text{OCH}_3$ ), 52.94 (q,  $\text{OCH}_3$ ), 63.36 (s, C-6a), 76.45 (s, C-4), 84.73 (d,  $^1J = 218 \text{ Hz}$ , C-1a), 126.44 (s, C-6), 150.30 (s, C-5), 163.10 (s, 6- $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 165.15 (s, 5- $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 169.83 (s, C-3). – MS (CI):  $m/z$  (%) = 355 (4) [M + H], 323 (100) [M + H –  $\text{CH}_3\text{OH}$ ].

$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_8$  (354.4) Ber. C 57.62 H 6.26 Gef. C 58.26 H 6.23

Tab. 2. Kristallstrukturdaten von **2c**, **4**, **10**, **11** und **13**<sup>[28]</sup>

Verbindung	<b>2c</b>	<b>4</b>	<b>10</b>	<b>11</b>	<b>13</b>
Schmp. [°C]	66	107	166	101–102	109
Formel	$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_6$	$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_7$	$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_8$	$\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_5$	$\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{FeO}_8$
Molmasse	280.3	328.4	354.4	370.4	510.3
Kristallgröße [mm]	0.9x1.9x0.4	0.1x0.6x0.05	0.35x1.15x0.2	0.5x0.5x0.3	0.8x0.65x0.25
Gitterkonstanten (Standardabweichungen)					
a [pm]	1630.0(4)	922.3(3)	1630.6(7)	922.4(5)	950.9(6)
b [pm]	1013.2(2)	2149.1(5)	1587.6(6)	1403.6(6)	1507.0(7)
c [pm]	834.0(2)	879.0(1)	1353.2(4)	887.3(4)	914.1(4)
$\alpha$ [°]				103.69(4)	89.72(4)
$\beta$ [°]	91.81(2)	98.02(6)		116.89(3)	103.89(4)
$\gamma$ [°]				80.77(4)	104.93(4)
d (ber) [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ]	1.352	1.264	1.343	1.238	1.382
Kristallklasse	monoklin	monoklin	orthorhombisch	triklin	triklin
Raumgruppe	$P2_1$	$P2_1/a$	Pbca	P1	P1
Z	4	4	8	2	4
Anzahl gemessener Intensitäten	3099	4347	4530	3532	5053
Anzahl beobachteter Reflexe $F > 3\sigma(F)$	2753	1912	1878	3434	5019
$R, R_w$	0.077, 0.081	0.108, 0.079	0.138, 0.115	0.052, 0.055	0.040, 0.045

11) *1,4-Dihydro-1,4-epoxy[6](1,4)naphthalinophan-2,3-dicarbon-säure-diethylester* (1,4-Dihydro-1,4-epoxy-1,4-hexanonaphthalin-2,3-dicarbon-säure-diethylester, **11**): Zu einer siedenden Lösung von 2.1 g (7.1 mmol) Furanophan **2a** in 15 ml trockenem 1,2-Dimethoxyethan (DME) wurden innerhalb von 15 min zwei Lösungen von 1.18 g (8.6 mmol) Anthranilsäure und 1.21 ml (8.6 mmol) Isopentylnitrit in je 15 ml trockenem DME getropft, dann wurde noch 30 min unter Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde nach Abkühlen mit Ether über 50 g basisches Aluminiumoxid (Akt.-Stufe II–III) filtriert. Nach Entfernen der Lösungsmittel wurde das Rohprodukt 30 min in Ether mit ca. 3 g Aktivkohle gekocht. Anschließend erfolgte eine Blitz-Chromatographie an Kieselgel mit Dichlormethan/Pentan (4:1). Aus der zweiten Fraktion mit  $R_f = 0.80$  isolierte man nach Kristallisation aus Pentan 650 mg (25%) Diels-Alder-Addukt **11** in farblosen Kristallen vom Schmp. 101–102°C. Aus der vierten Fraktion mit  $R_f = 0.5$  ließen sich 0.7 g (33%) **2a** zurückgewinnen. – **11**: IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1734$  und  $1708\text{ cm}^{-1}$  (C=O), 1636 (C=C). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.26$  (t,  $J = 7.0$  Hz, 6H, 2  $\text{CH}_3$ ), 1.43–1.90 (m, 4  $\text{CH}_2$ ), 2.16–2.77 (m, 2H an C-9 und 2H an C-14), 4.18 (q,  $J = 7.0$  Hz, 4H, 2  $\text{OCH}_2$ ), 6.83–7.0 (m, 2H, Aromaten-H), 7.10–7.36 (m, 2H, Aromaten-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 14.09$  (q, 2  $\text{CH}_3$ ), 29.32\* (t, C-11, -12), 30.84\* (t, C-10, -13), 34.92 (t, C-9, -14), 61.07 (t, 2  $\text{OCH}_2$ ), 91.18 (s, C-1, -4), 119.96 (d, C-5, -8), 124.93 (d, C-6, -7), 152.46\*\* (s, C-2, -3), 153.41\*\* (s, C-4a,

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

	x	y	z	U
O(11)	6857(2)	1454	4742(4)	72(2)
C(12)	6141(3)	1113(6)	4188(7)	87(2)
C(13)	6090(3)	913(5)	2568(5)	55(1)
C(14)	6911(3)	1256(8)	2093(5)	67(2)
C(15)	7314(3)	1649(6)	3425(7)	77(2)
C(16)	8021(3)	2569(6)	3828(7)	87(2)
C(17)	7686(4)	3763(7)	4820(7)	94(2)
C(18)	6752(5)	4009(8)	4598(20)	248(7)
O(18)	6177(7)	4177(8)	3688(9)	320(6)
C(19)	6306(5)	3635(7)	5958(10)	136(4)
C(110)	5487(3)	2848(7)	5931(7)	92(2)
C(111)	5476(4)	1407(9)	5502(6)	88(3)
C(130)	5391(3)	483(5)	1642(5)	60(2)
O(130)	4698(2)	938(6)	1802(5)	85(2)
O(131)	5554(2)	-399(4)	584(4)	80(1)
C(132)	4889(4)	-843(7)	-475(7)	93(3)
C(140)	7152(3)	1332(5)	437(6)	65(2)
O(140)	6668(2)	1449(6)	-700(4)	109(2)
O(141)	7951(2)	1304(6)	272(5)	96(2)
C(142)	8271(3)	1446(9)	-1259(8)	116(3)
O(21)	1894(3)	2986(4)	9733(4)	78(2)
C(22)	1058(3)	3342(5)	9246(5)	59(2)
C(23)	1103(3)	3549(5)	7685(6)	68(2)
C(24)	1908(3)	3254(7)	7099(5)	60(2)
C(25)	2379(3)	2842(5)	8438(6)	66(2)
C(26)	3045(3)	1878(7)	8769(7)	93(2)
C(27)	2727(3)	727(6)	9748(6)	76(2)
C(28)	1847(4)	582(5)	9686(6)	75(2)
O(28)	1495(2)	173(5)	8439(4)	95(2)
C(29)	1310(4)	827(6)	11131(6)	84(2)
C(210)	514(4)	1537(7)	10755(6)	96(3)
C(211)	525(3)	3078(8)	10435(7)	88(3)
C(230)	334(3)	3966(5)	6657(5)	64(2)
O(230)	-323(2)	3572(7)	6817(4)	85(2)
O(231)	551(2)	4936(4)	5605(4)	74(1)
C(232)	-92(3)	5322(7)	4477(6)	91(2)
C(240)	2161(3)	3091(6)	5451(6)	75(2)
O(240)	1714(2)	2930(5)	4312(4)	104(2)
O(241)	2983(2)	3150(6)	5330(4)	76(2)
C(242)	3286(4)	3049(8)	3705(8)	111(3)

-8a), 163.46 (s, 2 O–C=O). – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 370 (8) [ $\text{M}^+$ ].

$\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_5$  (370.4) Ber. C 71.33 H 7.07 Gef. C 71.25 H 7.01

Tab. 4. Ortsparameter ( $\times 10^4$ ) und isotrope Temperaturkoeffizienten [ $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ] von **4** (Standardabweichungen).  $U_{\text{eq}}$  wie in Tab. 3

	x	y	z	U
O(1)	12881(5)	3881(2)	4806(5)	76(2)
C(1)	12130(6)	3662(3)	5989(7)	55(2)
C(2)	10486(5)	3746(2)	5574(6)	44(2)
C(3)	9996(5)	4151(2)	6509(6)	41(2)
C(4)	11208(6)	4365(2)	7701(6)	48(2)
O(4)	11429(5)	5013(2)	7640(6)	70(2)
C(5)	10992(6)	4229(3)	9354(7)	68(3)
C(6)	10651(6)	3556(3)	9699(7)	68(3)
C(7)	11945(10)	3129(4)	10083(10)	128(5)
C(8)	12465(11)	2742(5)	9119(12)	188(7)
C(9)	11904(8)	2636(3)	7446(9)	88(3)
C(10)	12681(6)	3008(3)	6331(8)	71(3)
O(11)	12460(4)	4046(2)	7322(5)	58(2)
C(12)	9638(7)	3415(3)	4259(7)	53(2)
O(12)	10128(5)	3034(2)	3483(5)	93(2)
O(13)	8259(4)	3591(2)	4073(5)	67(2)
C(14)	7291(7)	3315(3)	2800(7)	82(3)
C(15)	5847(7)	3556(4)	2842(10)	125(4)
C(16)	8498(6)	4422(3)	6395(7)	48(2)
O(16)	8081(4)	4846(2)	5568(5)	69(2)
O(17)	7738(4)	4160(2)	7374(5)	73(2)
C(18)	6267(7)	4418(4)	7422(9)	117(4)
C(19)	5901(9)	4412(5)	8871(11)	241(8)

Tab. 5. Ortsparameter ( $\times 10^4$ ) und isotrope Temperaturkoeffizienten [ $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ] von **10** (Standardabweichungen).  $U_{\text{eq}}$  wie in Tab. 3

	x	y	z	U
O(1)	2007(4)	8352(4)	-921(5)	111(3)
C(1)	2473(5)	7820(6)	-251(7)	76(3)
C(2)	2788(7)	8102(6)	-1159(6)	85(4)
O(2)	3556(4)	8777(4)	-1280(4)	85(2)
C(3)	3995(6)	8962(6)	-684(6)	74(4)
O(3)	4401(4)	9554(4)	-887(4)	107(3)
C(4)	4172(5)	8418(5)	240(6)	59(3)
O(4)	4877(4)	8753(4)	699(5)	77(2)
C(5)	3440(5)	8505(4)	894(5)	54(3)
C(6)	2680(5)	8260(5)	705(6)	62(3)
C(7)	2108(6)	6932(6)	-177(7)	101(4)
C(8)	2555(12)	6346(11)	356(16)	399(22)
C(9)	2981(11)	6005(14)	840(14)	310(18)
C(10)	3783(10)	5723(10)	693(16)	275(15)
C(11)	4527(8)	6057(8)	601(9)	148(7)
C(12)	4635(6)	6964(6)	780(7)	105(5)
C(13)	4383(5)	7522(5)	-57(6)	70(3)
C(14)	3648(6)	8909(6)	1884(6)	79(4)
O(14)	3640(5)	8541(4)	2614(4)	125(4)
O(15)	3635(4)	9741(4)	1775(4)	89(3)
C(16)	3846(7)	10236(6)	2639(7)	134(5)
C(17)	1975(11)	8438(9)	1462(10)	126(7)
O(17)	2132(8)	8783(7)	2151(8)	182(6)
O(18)	1321(5)	8234(8)	1190(9)	214(7)
C(19)	892(8)	8647(8)	2260(9)	271(11)

12) *1,4-Dihydro-1,4-epoxy[6](1,4)anthracenophan-2,3-dicarbon-säure-diethylester* (1,4-Dihydro-1,4-epoxy-1,4-hexanoanthracen-2,3-dicarbon-säure-diethylester, **12**): Zu einer siedenden Lösung von 1.8 g (6.14 mmol) Furanophan **2a** in 30 ml trockenem DME wurden innerhalb von 15 min zwei Lösungen von 1.38 g (6.14 mmol) 80proz. 3-Amino-2-naphthoesäure und 1.3 ml (9.21 mmol) Isopentylnitrit in je 25 ml DME getropft, dann wurde weitere 15 min unter



Rückfluß erhitzt. Das dunkelrote Reaktionsgemisch wurde nach Abkühlen mit Ether über 50 g basisches Aluminiumoxid (Akt.-Stufe II–III) filtriert. Nach Entfernen der Lösungsmittel wurde das Produktgemisch 30 min in Ether mit ca. 3 g Aktivkohle gekocht. Anschließend erfolgte eine Blitz-Chromatographie an Kieselgel mit Dichlormethan/Pentan (4:1). Aus der zweiten Fraktion mit  $R_f = 0.7$  isolierte man nach Kristallisation aus Pentan 380 mg (15%) farbloses **12** vom Schmp. 77°C. Aus der vierten Fraktion mit  $R_f = 0.5$  ließen sich 620 mg (34%) **2a** zurückgewinnen. — **12**: IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1734$  und  $1708\text{ cm}^{-1}$  (C=O),  $1638\text{ cm}^{-1}$  (C=C). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.26$  (t,  $J = 7.0\text{ Hz}$ , 6H, 2  $\text{CH}_3$ ),  $1.43\text{--}2.87$  (m, 12H, 6  $\text{CH}_2$ ),  $4.18$  (q,  $J = 7.0\text{ Hz}$ , 4H, 2  $\text{OCH}_2$ ),  $7.30\text{--}7.80$  (m, 6H, Aromaten-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 14.10$  (q, 2  $\text{CH}_3$ ),  $29.31^*$  (t, C-13, -14),  $30.80^*$  (t, C-12, -15),  $34.05$  (t, C-11, -16),  $61.15$  (t, 2  $\text{OCH}_2$ ),  $90.66$  (s, C-1, -4),  $118.54$  (d, C-9, -10),  $126.34$  (d, C-5, -8),  $128.29$  (d, C-6, -7),  $131.61$  (s, C-8a, -10a),  $147.92^{**}$  (s, C-2, -3),  $151.36^{**}$  (s, C-4a, -9a),  $136.32$  (s, 2 O=C=O). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 420 (12) [ $\text{M}^+$ ], 328 (100) [ $\text{M} - \text{C}_4\text{H}_{12}\text{O}_2$ ].

$\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{O}_5$  (420.5) Ber. C 74.27 H 6.71 Gef. C 74.16 H 6.78

**13** [(2,3- $\eta^2$ ,9- $\eta^1$ )-2,3-Bis(ethoxycarbonyl)-1,4-dihydro-1,4-epoxy-1,4-hexanonaphthalin]tricarbonylisen (**13**): 100 mg (0.27 mmol) **11** wurden mit 200 mg (0.55 mmol) Enneacarbonyldieisen in 5 ml trockenem Benzol 6 h bei 40–50°C unter Stickstoff gerührt. Nach Entfernen des Benzols filtrierte man mit Ether über neutrales Aluminiumoxid (Akt.-Stufe I). Ausb. 80 mg (58%) rotbrauner Eisen-carbonylkomplex **13** vom Schmp. 109°C (aus Pentan). — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1976$ , 1994 und  $2028\text{ cm}^{-1}$  (Fe=C=O), 1686 und 1723 (C=O). — UV ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 206 nm (4.52, sh), 265 (4.30), 400 (3.31, sehr breit). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.60\text{--}0.90$  (m, 4H, 2  $\text{CH}_2$ ),  $1.05\text{--}1.50$  (m, 4H, 2  $\text{CH}_2$ ), darin bei 1.23 (t,  $J = 7\text{ Hz}$ , 6H, 2  $\text{CH}_3$ ),  $2.70$  (t,  $J = 6\text{ Hz}$ , 2  $\text{CH}_2$ ),  $4.14$  (q, leicht aufgespalten,  $J = 7\text{ Hz}$ , 4H, 2  $\text{OCH}_2$ ),  $7.22$  (s, 4H, Aromaten-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 14.11$  (q, 2  $\text{CH}_3$ ),  $29.34$  (t, 2  $\text{CH}_2$ ),  $30.69$  (t, 2  $\text{CH}_2$ ),  $31.04$  (t, 2  $\text{CH}_2$ ),  $60.41$  (t, 2  $\text{OCH}_2$ ),  $66.49$  (s, C-1, -4),  $104.24$  (s, C-2,

-3),  $119.04$  (d, C-5, -8),  $127.31$  (d, C-6, -7),  $148.45$  (s, C-4a, -8a),  $171.74$  (s, 2 O=C=O),  $208.10$  (s, 3 C=O). — MS (CI):  $m/z$  (%) = 511 (100) [ $\text{M} + \text{H}$ ] $^+$ .

$\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{FeO}_8$  (510.3) Ber. C 58.84 H 5.14 Gef. C 58.97 H 5.09

**14** Versuch zur Thermolyse von **13**: 80 mg (0.16 mmol) **13** wurden ca. 12 h in 5 ml Cyclohexan unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde mit Ether über neutrales Aluminiumoxid (Akt.-Stufe I) filtriert. Ausb. 45 mg (76%) **13** (aus Pentan).

**Röntgenstrukturanalysen** (Tabellen 2–7)<sup>[28]</sup>: Vermessen wurden farblose, transparente Einkristalle der in Tab. 2 angegebenen Größen, die durch langsames Kristallisieren aus Ether/Pentan erhalten wurden. Die Zellparameter wurden auf der Basis von 15 bzw. 22 Reflexen auf einem Syntex-P3- bzw. Nicolet-R3m/V-Vierkreisdiffraktometer bestimmt. Die Reflexintensitäten wurden nach dem  $\omega$ - bzw. Wyckoff-Verfahren (Molybdänstrahlung, Graphitmonochromator) mit einem Scanbereich von 1 bzw.  $1.5^\circ$  und einer Scangeschwindigkeit zwischen 0.5 und 29.3 bzw.  $19.3\text{ Grad} \cdot \text{min}^{-1}$  in Abhängigkeit von der Höhe der Reflexintensität gemessen. Bei  $2\theta_{\text{max}} = 55$  bzw.  $50^\circ$  wurde die in Tab. 2 angegebene Anzahl beobachteter Reflexe  $hkl$  [ $F > 3\sigma(F)$ ] erhalten, die zur Strukturbestimmung verwendet wurden. Auswertung: Rechenanlage Eclipse S/250 bzw. Micro VAX II. Die Strukturen wurden mit Hilfe direkter Methoden gelöst. Die Verfeinerung der Parameter wurden mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate vorgenommen und führten bei anisotroper Beschreibung zu den in Tab. 2 angegebenen R-Werten. Die Lagen der Wasserstoffatome wurden geometrisch berechnet und mit isotroper Beschreibung bei den Verfeinerungen berücksichtigt.

Tab. 7. Ortsparemeter ( $\times 10^4$ ) und isotrope Temperaturkoeffizienten [ $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ] von **13** (Standardabweichungen).  $U_{\text{eq}}$  wie in Tab. 3

	x	y	z	U
Fe	4594(1)	6648(1)	6512(1)	42(1)
O(1)	3176(2)	6699(1)	7907(2)	41(1)
C(1)	2005(3)	6930(2)	6716(3)	39(1)
C(2)	3179(3)	7426(2)	5845(3)	39(1)
C(3)	4511(3)	7905(2)	7071(3)	41(1)
C(4)	4019(3)	7636(2)	8551(3)	44(1)
C(5)	2775(4)	8824(2)	9529(3)	59(1)
C(6)	1455(4)	9101(2)	9271(4)	66(1)
C(7)	197(4)	8652(2)	8166(4)	66(1)
C(8)	223(3)	7920(2)	7246(3)	55(1)
C(9)	1553(3)	7654(2)	7504(3)	43(1)
C(10)	2794(3)	8093(2)	8634(3)	46(1)
C(11)	4971(3)	7468(2)	10082(3)	59(1)
C(12)	4287(4)	6488(3)	10588(3)	70(1)
C(13)	2557(4)	6113(3)	10359(4)	70(1)
C(14)	1653(4)	5365(2)	9049(4)	65(1)
C(15)	428(3)	5589(2)	7751(4)	60(1)
C(16)	829(3)	6022(2)	6309(3)	48(1)
C(17)	2702(3)	7681(2)	4270(3)	48(1)
O(17)	3459(3)	7915(2)	3399(3)	77(1)
O(18)	1222(3)	7572(2)	3917(2)	83(1)
C(19)	531(5)	7738(4)	2370(4)	116(3)
C(20)	-818(7)	7854(7)	2237(6)	208(5)
C(21)	5663(3)	8772(2)	7085(3)	52(1)
O(21)	6336(3)	9238(2)	8212(3)	92(1)
O(22)	5911(3)	8960(1)	5742(3)	69(1)
C(23)	7009(4)	9805(2)	5629(5)	84(2)
C(24)	7180(7)	9815(4)	4076(7)	133(3)
C(25)	3695(3)	5532(2)	5514(4)	62(1)
O(25)	3183(3)	4850(2)	4835(4)	106(1)
C(26)	5722(3)	6976(2)	5215(3)	53(1)
O(26)	6478(3)	7191(2)	4413(3)	77(1)
C(27)	6182(4)	6401(2)	7853(4)	61(1)
O(27)	7214(3)	6252(2)	8622(3)	99(1)

Tab. 6. Ortsparemeter ( $\times 10^4$ ) und isotrope Temperaturkoeffizienten [ $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ] von **11** (Standardabweichungen).  $U_{\text{eq}}$  wie in Tab. 3

	x	y	z	U
C(1)	-2933(2)	3362(1)	6533(2)	40(1)
C(2)	-1426(2)	2611(1)	6954(2)	38(1)
C(3)	-1823(2)	1872(1)	7359(2)	39(1)
C(4)	-3564(2)	2145(1)	7231(2)	40(1)
C(5)	-4649(2)	2047(1)	5271(3)	43(1)
C(6)	-5795(3)	1419(2)	4063(3)	51(1)
C(7)	-6582(3)	1597(2)	2375(3)	62(1)
C(8)	-6190(3)	2356(2)	1937(3)	64(1)
C(9)	-4980(3)	2993(2)	3165(3)	53(1)
C(10)	-4233(2)	2835(1)	4818(2)	42(1)
O(11)	-3561(2)	3184(1)	7618(2)	41(1)
C(12)	-3912(3)	1932(2)	8621(3)	50(1)
C(13)	-2708(3)	2495(2)	10384(3)	57(1)
C(14)	-2766(3)	3636(2)	10779(3)	63(1)
C(15)	-1699(3)	4203(2)	10351(3)	66(1)
C(16)	-2553(3)	4829(2)	8930(3)	64(1)
C(17)	-2588(3)	4446(1)	7124(3)	51(1)
C(20)	53(2)	2730(1)	6774(2)	42(1)
O(20)	1361(2)	2854(2)	7946(2)	79(1)
O(21)	-274(2)	2710(2)	5175(2)	70(1)
C(22)	1116(3)	2760(3)	4826(4)	83(1)
C(23)	1613(4)	3755(3)	5170(6)	111(2)
C(30)	-993(3)	895(1)	7595(3)	46(1)
O(30)	-1554(2)	249(1)	7811(3)	94(1)
O(31)	410(2)	794(1)	7502(2)	67(1)
C(32)	1294(3)	-163(2)	7639(4)	74(1)
C(33)	2818(4)	-92(2)	7554(5)	103(2)

- [1] XXX. Mitteilung: W. Tochtermann, C. Vogt, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. v. Schnering, E.-U. Würthwein, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2577–2582.
- [2] W. Tochtermann, P. Rösner, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 3725–3736; P. Rösner, Ch. Wolff, W. Tochtermann, *ibid.* **1982**, *115*, 1162–1169.
- [3] Übersicht: W. Tochtermann, G. Olsson, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1203–1214.
- [4] J. Liebe, Ch. Wolff, C. Krieger, J. Weiss, W. Tochtermann, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 4144–4178.
- [5] W. Tochtermann, G. Olsson, A. Sczostak, F. Sönnichsen, H. Frauenrath, J. Runsink, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 199–207.
- [6] W. Tochtermann, R. Dibbern, M. Haase, T. Bruhn, Ch. Wolff, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 923–931.
- [7] W. Tochtermann, K. Luttmann, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 2521–2524.
- [8] Aus der Dissertation K. Luttmann, Univ. Kiel, **1987**, und der geplanten Dissertation N. Sdunnus, Univ. Kiel, **1992**.
- [9] J. L. Jessen, Ch. Wolff, W. Tochtermann, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 297–312.
- [10] W. Tochtermann, K. Luttmann, Ch. Wolff, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1653–1660.
- [11] P. H. J. Carlsen, T. Katsuki, V. S. Martin, K. B. Sharpless, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 3936–3938.
- [12] Diplomarbeit F. Sönnichsen, Univ. Kiel, **1985**.
- [13] Übersicht zur Ringverengung von Siebenring-Heterocyclen: H. C. van der Plas, *Ring Transformation of Heterocycles*, Academic Press, New York, **1983** Bd. 2, S. 265.
- [14] H. Prinzbach, H. Bingmann, J. Markert, G. Fischer, L. Knothe, W. Eberbach, J. Brokatzky-Geiger, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 589–615, und dort zitierte frühere Literatur.
- [15] Übersichten über Heterophane: W. W. Paudler, M. D. Bezoari in *Cyclophanes* (Hrsg.: P. M. Keehn, S. M. Rosenfeld), Academic Press, New York, **1983**, Bd. 2, S. 359; G. R. Newkome, J. G. Traynham, G. R. Baker in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry* (Hrsg.: A. R. Katritzky, C. W. Rees), Pergamon Press, Oxford, **1984**, Bd. 7, S. 763; Naturstoffe mit 2,5-Furanophan-Struktur: J. A. Marshall, X. Wang, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 6264–6266, und dort zitierte Literatur.
- [16] W. Eberbach, N. Laber, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 57–60.
- [17] R. K. Hill, M. G. Bock, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 637–639, und dort zitierte Literatur.
- [18] Mercckoquant<sup>®</sup>-Peroxid-Test, Handelsprodukt der Fa. Merck, W-6100 Darmstadt.
- [19] Übersicht: A. C. Cope, M. M. Martin, M. A. McKervey, *Q. Rev. Chem. Soc.* **1966**, *20*, 119–152.
- [20] H. Schmid, M. Hochweber, H. von Halban, *Helv. Chim. Acta* **1948**, *38*, 1899–1907, und dort zitierte frühere Literatur.
- [21] Y. Tobe, T. Takahashi, T. Ishikawa, M. Yoshimura, M. Suwa, K. Kobiros, K. Kakiuchi, R. Gleiter, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8889–8894.
- [22] L. A. Kapicak, M. A. Battiste, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 930–931.
- [23] Zu Röntgenstrukturanalysen von Zehnringen und zu diesem Problem siehe J. D. Dunitz, H. P. Weber, *Helv. Chim. Acta* **1964**, *47*, 951–956; J. D. Dunitz, H. Eser, *ibid.* **1967**, *50*, 1565–1572; J. D. Dunitz, H. Eser, M. Bixon, S. Lifson, *ibid.* **1967**, *50*, 1572–1583; J. D. Dunitz, P. Ganis, *ibid.* **1967**, *50*, 2379–2386.
- [24] L. Lombardo, D. Wege, S. P. Wilkinson, *Aust. J. Chem.* **1974**, *27*, 143–152; C. L. Raston, D. Wege, A. H. White, *ibid.* **1977**, *30*, 2153–2159; W. M. Best, P. A. Collins, R. K. McCulloch, D. Wege, *ibid.* **1982**, *35*, 843–848.
- [25] Übersicht: A. J. Deeming in *Comprehensive Organometallic Chemistry* (Hrsg.: G. Wilkinson), Pergamon Press, Oxford, **1982**, Bd. 4, S. 377–512.
- [26] J. H. Eekhof, H. Hogeveen, R. M. Kellogg, E. P. Schudde, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *105*, C35–C38; F. A. J. J. van Santvoort, H. Krabbendam, G. Roelofsen, A. L. Spek, *Acta Crystallogr. Sect. B*, **1977**, *33*, 3000–3003.
- [27] J. Hunger, C. Wolff, W. Tochtermann, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 2698–2722.
- [28] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55827, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden. Die Unterlagen zu **2c** wurden bei der Vorveröffentlichung<sup>[7]</sup> im Cambridge Crystallographic Data Centre, Cambridge CB2 1EW, hinterlegt.
- [29] Anmerkung bei der Korrektur (4. April 1992): Synthese von [n]Imidazolo- und [n]Pyrrolophanen (n = 5, 6): F. Müller, J. Mattay, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 207–208; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 209–210.

[60/92]

## CAS-Registry-Nummern

**1a**: 77733-74-5 / **1b**: 108547-78-0 / **1c**: 102652-08-4 / **2a**: 112538-18-8 / **2b**: 112538-19-9 / **2c**: 112538-20-2 / **2d**: 140384-52-7 / **3**: 112538-21-3 / **3** (CH<sub>2</sub> statt 7-CO): 140384-53-8 / **4**: 140384-54-9 / **5**:

140384-55-0 / **6**: 140384-56-1 / **7**: 140384-57-2 / **8**: 140388-80-3 / **9**: 140384-58-3 / **10**: 140384-59-4 / **11**: 112538-22-4 / **12**: 112538-23-5 / **13**: 140361-13-3 / RuO<sub>4</sub>: 20427-56-9 / Korksäure: 505-48-6 / Anthranilsäure: 118-92-3 / 3-Amino-2-naphthoesäure: 5959-52-4