

278. Photochemische Umwandlungen, 45. Mitteilung [1]

Die $3\sigma \rightarrow 3\pi$ -Route zu Oxepin-Derivaten

von W. Eberbach, M. Perroud-Argüelles, H. Achenbach, E. Druckrey
und H. Prinzbach

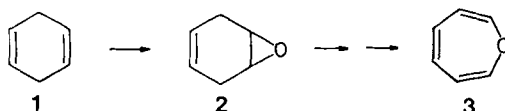
Institut de Chimie Organique, Université de Lausanne, Chemisches Laboratorium
der Universität Freiburg i.Br.

Herrn Professor Dr. A. Lüttringhaus zum 65. Geburtstag gewidmet

(24. VII. 71)

Summary. Exemplifying with the 4,5-dicarbomethoxy oxepin **6a** the authors describe an oxepin synthesis from furanes and acetylenic dienophiles *via Diels-Alder* reaction (**4a**), photochemical oxanorbornadiene-oxaquadricyclane transformation (**4a** \rightarrow **5a**), and thermal $3\sigma \rightarrow 3\pi$ opening of the highly strained oxaquadricyclane **5a**. With dimethylacetylenedicarboxylate, methylpropiolate, maleic anhydride, and di-methoxycarbonyl-oxanorbornadiene (**4a**) **5a** yields the 1:1 adducts **19a**, **19b**, **22**, **23** and **26** (unstable) by strictly stereospecific addition to the α -positions of the oxygen bridge. With the same dienophiles the oxepin **6a** reacts only through its valence-tautomeric benzene-oxide form **7a** giving stereospecifically **27**, **29**, **30** and **31**. No definite conclusions are drawn with regard to the mechanistic implications of the photostep **4a** \rightarrow **5a**, the thermal $3\sigma \rightarrow 3\pi$ -transformation **5a** \rightarrow **6a/7a**, and the bishomofurane cycloaddition reactions. Scope and limitations of this oxepin synthesis are briefly discussed.

Oxepin und einfache, monocyclische Derivate lassen sich nach *Vogel et al.* [2] entsprechend der allgemeinen Reaktionsfolge **1** \rightarrow **2** \rightarrow **3** aus 1,4-Cyclohexadienen herstellen. Insbesondere für Derivate mit elektronenziehenden Gruppen haben wir



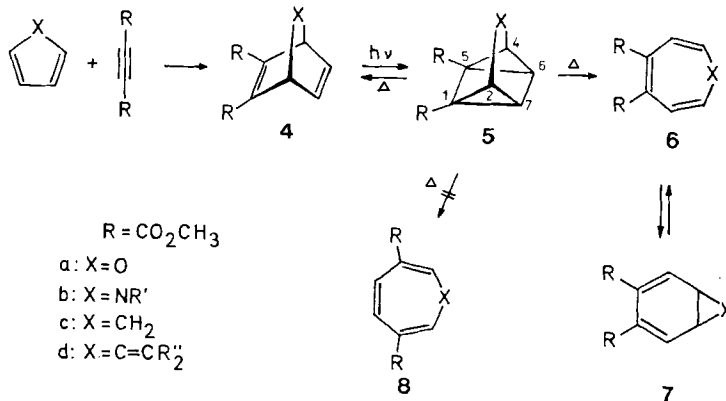
einen zusätzlichen¹⁾, von Furanen ausgehenden Weg ausgearbeitet, dessen wesentliche Teilschritte in einer *Diels-Alder*-Addition zu Oxanorbornadienen, in deren photochemischer Valenzisomerisierung zu den tetracyclischen Oxaquadricyclanen und einer thermischen $3\sigma \rightarrow 3\pi$ -Öffnung besteht. Am Beispiel des Oxepin-dicarbonsäure-(4,5)-dimethylesters **6a**²⁾ berichten wir hier ausführlich über die Problematik der einzelnen Reaktionsstufen sowie über Cycloadditionsreaktionen mit dem hochgespannten Tetracyclus **5a** und dem Valenztautomerenpaar **6a/7a**.

Für den aus Furan und Acetyldicarbonsäure-dimethylester bequem zugänglichen Oxanorbornadiendiester **4a** [7] wird eine Elektronenabsorptionskurve registriert, deren langwelliges Maximum in Lage und Intensität dem des isocyclischen Diesters **4c** vergleichbar ist [8]. Bei direkter Anregung mit Licht der Wellenlänge > 280 nm verhält sich **4a** jedoch insofern anders als **4c** (oder **4d**), als sich gleich-

¹⁾ Für einen wertvollen Übersichtsartikel s. [3]; wie jüngst mitgeteilt wurde, ist in Einzelfällen auch die Dehydratisierung von Cyclohexadien-(1,4)-diolen eine brauchbare Alternative [4].

²⁾ Auszugsweise publiziert in [5]; vgl. auch [6].

zeitig mit der Abnahme des 288-nm-Maximums ein rotverschobenes, wenig intensives Maximum bei 312 nm ausbildet. Entsprechend lässt die dünnschichtchromatographische Kontrolle der Photoreaktion neben dem farblosen Tetracyclus **5a** eine gelb-orange farbige Verbindung erkennen, deren Bildung, Isolierung und Charakterisierung wir in einer späteren Mitteilung [9] diskutieren werden. Für das in mindestens 80% Ausbeute kristallin isolierte Hauptprodukt ist die tetracyclische Struktur **5a** durch physikalische Daten und chemische Abwandlungen belegt: im nahen UV-



Bereich wird nur mehr Endabsorption gemessen ($\epsilon_{210\text{nm}} = 2950$, $\epsilon_{280\text{nm}} = 130$), im IR.-Spektrum fehlen die für das Homodien **4a** typischen C=C-Absorptionsbanden; die chemischen Verschiebungen wie auch die Kopplungskonstanten der vier Gerüstprotonen H(2), H(4), H(6), H(7) stimmen – nach Berücksichtigung der durch das Heterobrückenatom bedingten Einflüsse (s. z. B. [10]) – gut mit den für einige Modelle in der Tab.1 zusammengestellten Werten überein.

Tabelle 1. Chemische Verschiebungen (τ -Werte) und Kopplungskonstanten (J , in Hz) der AA'XX'-Spektren von **5a** und einigen Modellsystemen

	$\tau_{H(A)}$	$\tau_{H(X)}$	$J_{AA'}$	J_{AX}	$J_{AX'} (J_{A'X})$	$J_{XX'}$
5a (X = O, CDCl ₃)	5,12	7,35	1,7	4,0	-0,3	2,8
(X = N-CO ₂ CH ₃ , CD ₂ Cl ₂ [11])	5,42	7,11	1,8	4,8	0,0	3,1
(X = CH ₂ , CCl ₄ , [12])	7,78	7,63	1,70	4,85	-0,15	2,3
(X = C=O, CCl ₄ , [12])	8,07	7,11	1,64	5,02	-0,20	2,61

Grob abgeschätzt, ist der Äther **5a** thermisch etwa so stabil wie der Isocyclus **5c** [13] und etwas labiler als **5d** [8]. Während aber **5c** sich zwischen 100–140° praktisch quantitativ zum Dien **4c** isomerisiert und **5d** sich in sehr komplexer Weise verändert,

erleidet **5a** in verdünnter Lösung (ca. $10^{-2}M$) eine sehr selektive Öffnung ($> 90\%$) zum Oxepindiester **6a**. Wegen der ausgeprägten Dimerisierungstendenz ist die Ausbeute an isoliertem Oxepin wesentlich von den experimentellen Bedingungen der Pyrolyse abhängig. Präparativ brauchbare Ausbeuten (70–80%) lassen sich durch ca. 20 Min. Erhitzen einer ca. $0,2M$ Xylollösung auf 140° erreichen. Die Abtrennung der dabei unvermeidbaren dimeren Anteile bereitet keine Schwierigkeiten. Wenn daneben überhaupt **4a** gebildet wird, so muss dessen Anteil kleiner sein als 2%. Auch der isomere Oxepindiester **8a** ist in den Grenzen der NMR.-Analyse ($< 2\%$) nicht nachweisbar.

Der Oxepindiester **6a** ist bei Zimmertemperatur – wie anhand der Temperaturabhängigkeit der NMR.- und UV.-Spektren schon dargelegt wurde [2] [14] – im Gleichgewicht mit dem Benzoloxidtautomeren **7a**, dessen Anteil mit sinkender Temperatur ansteigt. Die in Tab.2 aufgeführten Werte sind folglich gemittelt. Das Elektronenspektrum des Gemisches (25° , Äthanol) ist durch ein Maximum bei 268 nm ($\epsilon = 2140$) und eine Schulter bei 305 nm ($\epsilon = 1400$) ausgezeichnet. Da der Tetracyclus **5a** oberhalb 330 nm praktisch durchlässig ist, wurde die Kinetik der thermischen Umlagerung **5a** \rightarrow **6a/7a** an der Zunahme der 340-nm-Absorption verfolgt; aus den im Bereich $100\text{--}130^\circ$ bestimmten Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung errechnet sich eine Aktivierungsenergie von $E_a = 30$ kcal/Mol. Die energetische Vorrangstellung der $3\sigma \rightarrow 3\pi$ -Spaltung im Oxasystem (**5a** \rightarrow **6a/7a**) gegenüber der im Isocyclus **5c** dominanten $2\sigma \rightarrow 2\pi$ -Spaltung (**5a** \rightarrow **4a**) spiegelt sich deutlich auch im Fragmentierungsverhalten der Ionenradikale von **4a**, **5a** und **6a/7a** (exp. Teil) wider.

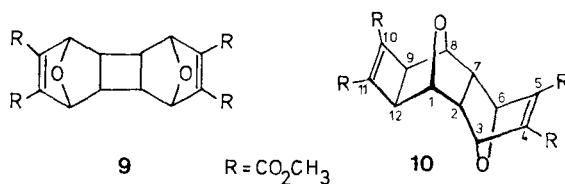
Bei **4a** wird im Massenspektrum nur ein sehr schwaches Molekel-Ion beobachtet. Der Basispeak m/e 68 kann als Produkt einer Retro-Dien-Fragmentierung (Verlust von Acetylendicarbonsäure-dimethylester aus dem Molekel-Ion) aufgefasst werden. In Analogie hierzu muss im oberen Massenbereich das Ion mit m/e 184 (Verlust von Acetylen aus dem Molekel-Ion) gesehen werden. Die genannten Ionen entsprechen der bekannt leichten Retro-Diels-Alder-Spaltung von Verbindungen des Typs **4** [15]. Bei den Massenspektren ist daran zu denken, dass partielle thermische Zersetzung in der Ionenquelle nicht auszuschliessen ist.

Stark verschieden vom Massenspektrum des Diens **4a** sind die Massenspektren von **5a** und **6a/7a**, die sich durch intensive Molekel-Ionen und die bevorzugte Abspaltung von 31 ME (= OCH_3) aus dem Molekel-Ion auszeichnen. Im übrigen unterscheiden sie sich – in Übereinstimmung mit der leichten Isomerisierbarkeit **5a** \rightarrow **6a/7a** – voneinander nur durch die verschiedene relative Intensität der Ionen.

Führt man die Pyrolyse **5a** \rightarrow **6a/7a** in relativ konzentrierter Lösung durch, so werden in je nach den experimentellen Bedingungen variierenden Anteilen zwei schwerlösliche, gut kristallisierende Produkte isoliert, denen laut Massenspektrum und Elementaranalyse die Zusammensetzung $C_{20}H_{20}O_{10}$ zukommt (A: Smp. 263° ; B: Smp. $148\text{--}150^\circ$).

Für das in optimal 10% Ausbeute isolierte Dimere A weist das NMR.-Spektrum (Fig.1) vier Typen von Gerüstprotonen und zwei Typen von Esterprotonen im Verhältnis 1:1:1:1:3:3 und mithin das Vorliegen nur einer Symmetrieebene auf. Berücksichtigt man zudem Lage und Multiplizität der Signale, so scheiden sämtliche Isomere mit dem 13,14-Dioxa-pentacyclo[8.2.1.1⁴,7.0²,9.0³,8]tetradecadien-(5,11)-Gerüst **9**

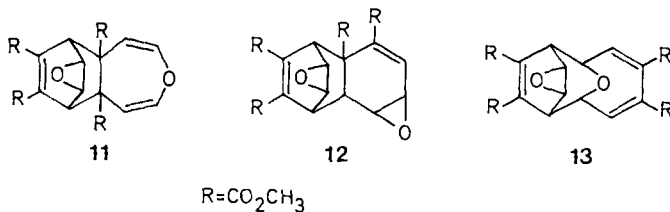
aus. Aus der Reihe der mechanistisch ohnedies plausibleren stereoisomeren 13,14-Dioxa-pentacyclo[6.4.1.1³,6.0²,7.0^{9,12}]tetradecadiene-(4,10) wird das *exo-endo-exo*-Gerüst **10** allen Einzelheiten der NMR.-Analyse gerecht³⁾.



Im Sinne dieser Struktur können auch die übrigen, für sich zur Charakterisierung von **10** nicht sonderlich informativen Spektraldaten (IR., UV., MS.) interpretiert werden.

Das zweite Dimere (B) entsteht auch bei längerem Stehen konzentrierter Lösungen von **6a/7a**; man gewinnt es in Ausbeuten bis 50% durch Erhitzen reiner Proben von **6a/7a**. Die durch die diversen Möglichkeiten der Dimerisierung des Monocyclus **6a**, des Bicyclus **7a** oder gemischter Dimerisierungen zwischen **6a** und **7a** prinzipiell gebotene Vielfalt dimerer Strukturen liess sich im vorhinein wesentlich einengen:

In allen schon früher bekannten und hier noch beschriebenen Cycloadditionen zwischen monocyclischen Oxepinen und einem Dienophil [2] [14] oder auch Dipolarophil [16] partizipiert das Oxepin über die bicyclische Benzoloxidform **7a**. Für B kamen somit in erster Linie die aus [4 + 2]- bzw. [4 + 6]-Additionen resultierenden Strukturen **11**, **12** und **13** in Frage:

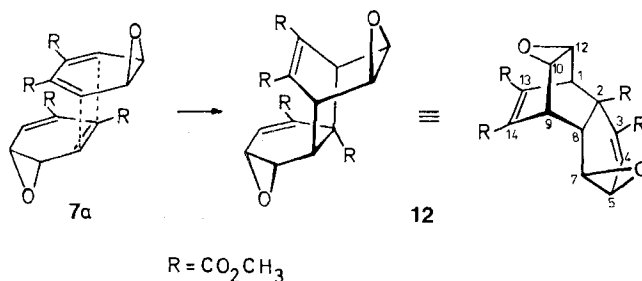


Laut 100-MHz-NMR.-Spektrum (Fig. 2)⁴⁾ enthält die Molekel nur ein olefinisches Proton, zudem sind alle acht Gerüstprotonen chemisch verschieden. **11** und **13** mit ihren durch die Äther-Sauerstoffatome gehenden Symmetrieebenen fallen folglich aus. Gut vereinbar mit der Lage sämtlicher Signale ist das 6,11-Dioxapentacyclo[7.3.2.0²,8.0⁵,7.0^{10,12}]tetradecadien-(3,13)-Skelett **12**. Bei einer [4 + 2]-Cycloaddition zwischen zwei Molekeln **7a** aber ist zweifellos die gegenseitige Annäherung von der jeweils dem Epoxidring abgewandten Seite über den *endo*-Übergangszustand begünstigt [17]; in der Tat wird die Struktur **12** durch die NMR.-Analyse gestützt: aus bekannten Gründen (s. z. B. [18]) lässt die offensichtlich nur kleine Kopplung $J_{8,9}$ (ca. 1,2 Hz) hier keine zuverlässige Aussage bezüglich der *endo*-Fixierung des

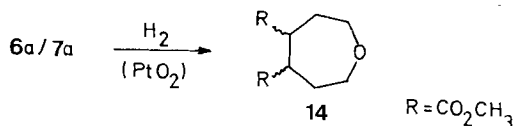
³⁾ Vgl. die ausführliche Diskussion von *Deslongchamps & Kallos* [6d].

⁴⁾ Nach Zusatz von ca. 7% Eu(DPM)₃ sind auch die H(9)-, H(10)-Signale klar getrennt (exp. Teil).

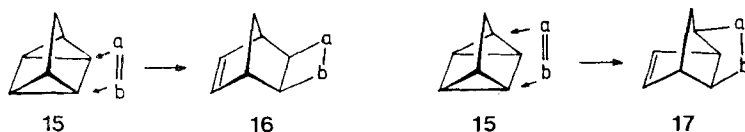
Dienophils zu; dafür jedoch spricht die Tatsache, dass H(9), H(10) ($\tau \sim 6,4$) eine den Protonen H(1), H(11) im Spektrum des Adduktes **31** ($\tau = 6,30$ bzw. 6,60) sehr ähnliche, H(12) jedoch – neben H(1) – eine um ca. 0,7 ppm kleinere chemische Verschiebung haben. Ein anisotroper Entschirmungseffekt der Methoxycarbonylgruppe an C2 auf das benachbarte H(12) legt die Verknüpfung von Dien- und Dienophil wie in **12** fest. Die Anordnung des Epoxidringes an C5, C7 ist zusätzlich durch $J_{7,8}$ (ca. 0,8 Hz; Diederwinkel ca. 80°) bestätigt.



Über vorreduziertem PtO_2 in Essigester wird **6a/7a** bei 20° rasch hydriert. Als laut Gas-Chromatogramm einheitliches Produkt gewinnt man zu 85% den Oxepandicarbonsäure-dimethylester **14**.



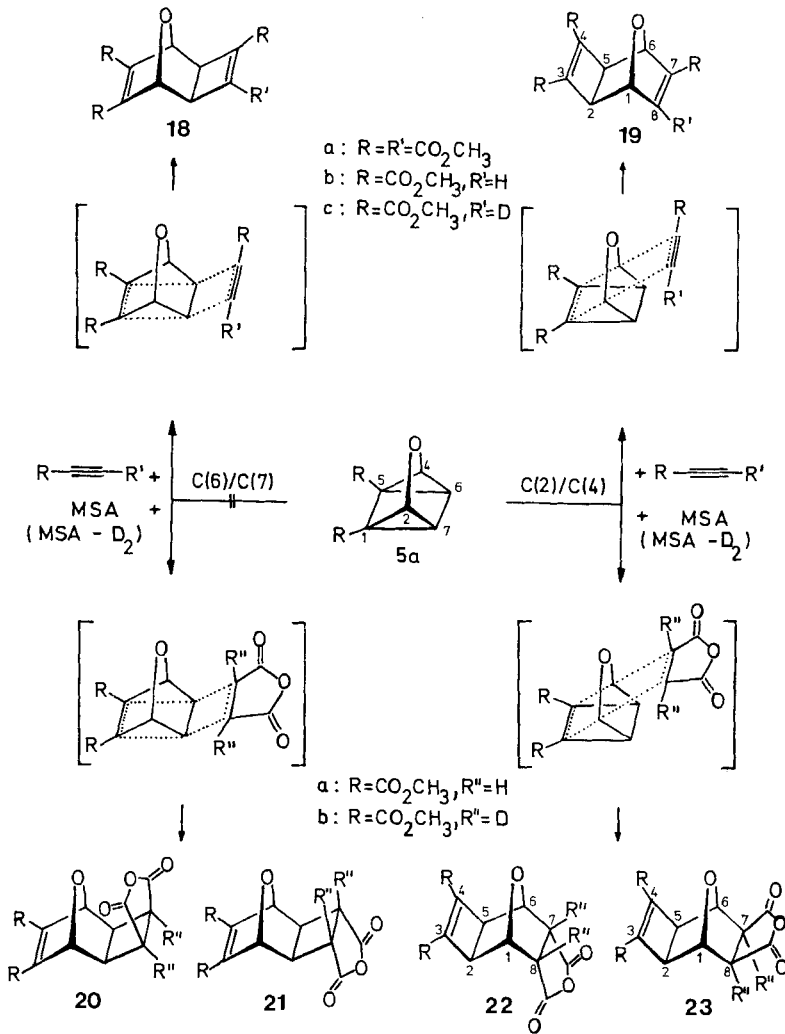
Cycloadditionen mit 5a⁵⁾. – Der Angriff reaktiver Dienophile (**a–b**) auf die isocyclischen Bishomodiene **5c** oder **5d** erfolgt stets von der *exo*-Seite (**15** → **16**) und, wenn immer möglich, bevorzugt an einer nichtsubstituierten Kante des Cyclobutanringes [20]. Nur bei ganz speziellen Substitutionsverhältnissen und bisher auch nur mit TCÄ als Partner wurden «gemischte» Additionen im Sinne **15** → **17** beobachtet [21]. Mit wenigen Ausnahmen werden bei diesen Additionen im Bishomodien dieselben Cyclopropan-Bindungen gebrochen, die auch bei dessen thermischer Isomerisierung in Mitleidenschaft gezogen werden.



Für **5a** war deshalb zu prüfen (Schema 1), ob wie beim isocyclischen Diester **5c** ein Dienophil an die Kante C6–C7 unter Spaltung der Bindungen C1–C7; C5–C6 zu **18** oder an die Positionen C2, C4 unter Spaltung der – auch bei der Pyrolyse **5a** → **6a/7a** gelösten – Bindungen C1–C2, C4–C5 zu **19** addiert wird.

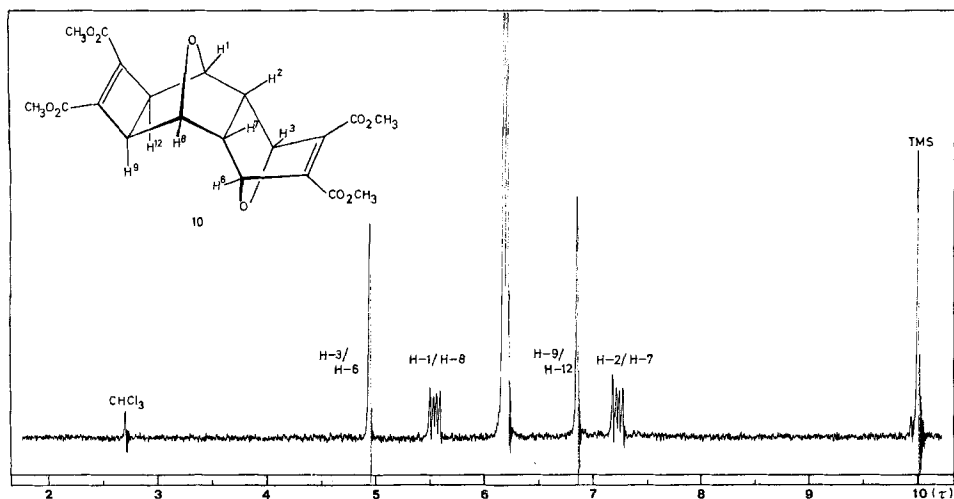
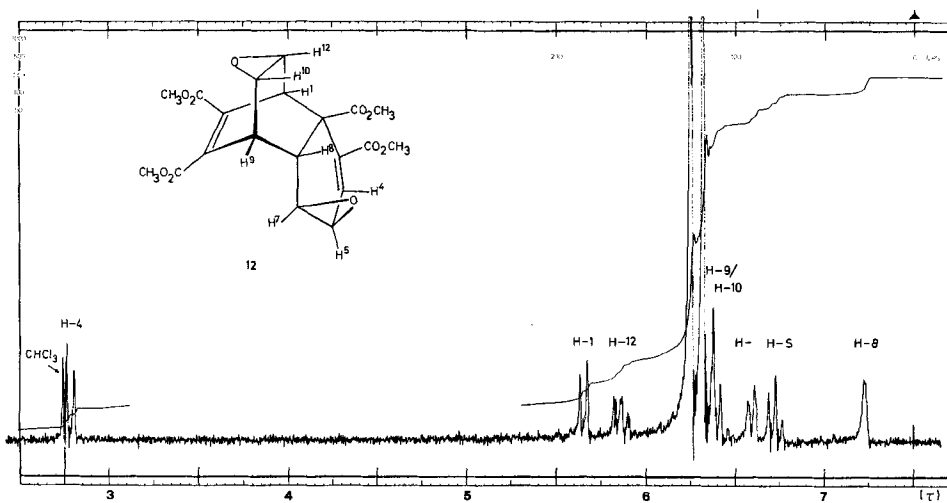
⁵⁾ Auszugsweise publiziert in [19].

Schema 1



Wie in früheren Beispielen [20] [22] verläuft die Reaktion von **5a** mit Dienophilen wie Acetylendicarbonsäure-dimethylester, Propiolsäuremethylester oder Maleinsäureanhydrid nur bei geringfügig tieferer Temperatur als die thermische Umwandlung zu **6a/7a**; die konkurrierende Bildung von **6a/7a** kann deshalb durch geeignete Wahl der Reaktionsparameter zwar zurückgedrängt, meist aber nicht völlig verhindert werden.

Beim Erhitzen von **5a** in ca. fünffachem Überschuss an Acetylendicarbonsäure-dimethylester auf 110° entsteht neben ca. 10% **10** und wenig **27a** ein 1:1-Addukt, das sich durch fraktionierte Kristallisation in 65–70% Ausbeute abtrennen lässt. Elementaranalyse, UV-, IR-, NMR.- (Tab.2) und Massenspektren, ebenso wie photochemi-


 Fig. 1. NMR.-Spektrum (CDCl_3) von **10** (60 MHz)

 Fig. 2. NMR.-Spektrum (CDCl_3) von **12** (100 MHz)

sche Umwandlungen⁶⁾, legen die – hier identischen – Strukturen **19a** (**18a**), speziell $J_{1,2}$ (< 1 Hz), die *exo*-Anordnung des Cyclobutenringes fest. Unter gleichen Bedin-

⁶⁾ Wie wir schon mitgeteilt haben [23], eröffnet die photochemische Anregung der Addukte **19a, b** einen bequemen Zugang zu Derivaten des Oxa-tricyclo[4.3.0.0^{2,5}]nonadiens und des Oxa-homokubans. Thermisch bleibt **19a** bis oberhalb 200° unverändert; Versuche, bei höheren Temperaturen (300–500°) eine auch für Synthesezwecke brauchbare Spaltung in Cyclobutadiendiester und Furandiester zu erzwingen, blieben ohne befriedigendes Ergebnis. Auch die Einführung von Methylgruppen in die α -Stellungen der Ätherbrücke haben die Bedingungen und den Verlauf der Spaltung nicht entscheidend modifiziert [24]. Im Massenspektrum von **19a** ist der Furandiester (m/e 184) – anders als bei **10** oder **31** – kein signifikantes Fragment.

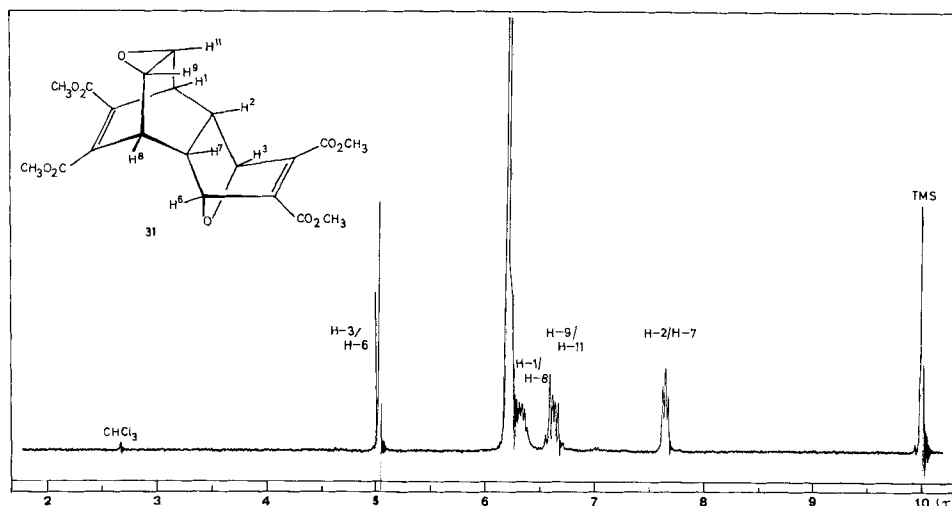
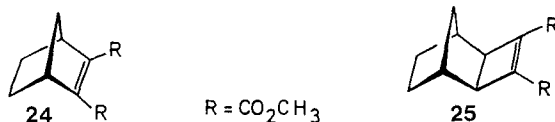


Fig. 3. NMR.-Spektrum (CDCl_3) von **31** (60 MHz)

gungen wird mit Propiolsäure-methylester in über 90% Ausbeute ein in farblosen, filzigen Nadeln kristallisierendes Addukt gebildet, dessen NMR.-Spektrum (Tab.2) eine eindeutige Entscheidung zwischen den mechanistischen Alternativen (zu **18b** oder **19b**) zulässt: Das mit dem Dienophil eingeführte olefinische Proton (R') koppelt mit dem zur Ätherbrücke vicinalen Proton $\text{H}(1)$; folglich muss der Angriff an C2, C4 zu **19b** stattgefunden haben. Im Elektronenspektrum von **19a** und **19b** sind die Schultern bei 260 nm ($\epsilon = 3600$) bzw. 255 nm ($\epsilon = 3100$) bemerkenswert; sie sind gegenüber dem längstwelligsten Maximum der Modelle **24** und **25** auffallend rotverschoben. Es spricht einiges dafür, dass hierfür eine σ -gekoppelte Wechselwirkung zwischen den *s-trans*-fixierten C=C-Doppelbindungen verantwortlich ist [25].



$$\lambda_{\max} (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 237 \text{ nm } (\epsilon = 5700) \text{ [26]} \quad \lambda_{\max} (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 239 \text{ nm } (\epsilon = 6400) \text{ [27]}$$

Auch mit Maleinsäureanhydrid lässt sich die Isomerisierung **5a** \rightarrow **6a/7a** zugunsten der Adduktbildung hintenanhalten: bei 115° in Xylol fallen neben wenig **10**, **29a** und **30a** in einer Gesamtausbeute von 60–70% zwei 1:1-Addukte an, die aus Benzol fraktioniert kristallisiert werden können. Dem leichter löslichen (Smp. 225°) haben wir die *exo-endo*-Struktur **22a**, dem schwerer löslichen (Smp. 244°) die *exo-exo*-Struktur **23a** zugesprochen. Massgebend hierfür waren die NMR.-Daten (Tab.2). Diese unterscheiden sich wesentlich nur in der Lage der von Maleinsäureanhydrid herrührenden Signale ($\tau = 6,17$; $6,81$) – zugeordnet mit Hilfe der Maleinsäureanhydrid-

Tabelle 2. NMR-Daten: Chemische Verschiebungen (τ -Werte) und Kopplungskonstanten (J ; Hz)

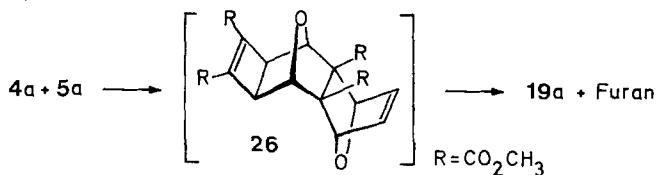
Verbindung	H(1)	H(2)	H(3)	H(4)	H(5)	H(6)	H(7)	H(8)	H(9)	H(10)	H(11)	H(12)	J
4a ^{a)}	4,43	-	-	4,43	2,83	2,83	-	-	-	-	-	-	-
5a ^{b)} ^{c)}	-	5,12	-	5,12	-	7,35	7,35	-	-	-	-	-	$\begin{cases} J_{2,7} = 4,0; J_{2,4} = 1,7; J_{2,6} = 0,3; \\ J_{6,7} = 2,8 \end{cases}$
6a / 7a ^{b)} (36 ^{c)})	5,14	3,40	-	-	3,40	5,14	-	-	-	-	-	-	-
10 ^{b)}	5,55	7,23	4,94	-	-	4,94	7,23	5,55	6,85	-	-	6,85	-
12 ^{b)}	5,64	-	-	2,77	6,72	-	6,59	7,22	ca. 6,4	ca. 6,4	-	-	5,85
19a ^{b)}	4,95	6,91	-	-	6,91	4,95	-	-	-	-	-	-	$\begin{cases} J_{1,12} = 4,2; J_{4,5} = 4,1; \\ J_{5,7} = 3,9; J_{5,8} \sim 0,6; J_{7,8} \sim 0,8; \\ J_{8,9} \sim 1,2; J_{9,10} = 4,0; \\ J_{9,12} \sim 1; J_{10,12} = 4,0 \end{cases}$
19b ^{b)}	5,12	7,13	-	-	7,13	4,96	-	2,80	-	-	-	-	$J_{1,8} = 1,9; J_{1,6} \sim J_{6,8} \sim 0,3$
19c ^{b)}	5,12	7,13	-	-	7,13	4,96	-	-	-	-	-	-	$J_{1,6} \sim 0,3$
22a ^{b)}	5,13	6,75	-	-	6,75	5,13	6,17	6,17	-	-	-	-	-
22b ^{b)}	5,13	6,75	-	-	6,75	5,13	-	-	-	-	-	-	-
23a ^{b)}	5,05	6,87	-	-	6,87	5,05	6,81	6,81	-	-	-	-	-
23b ^{b)}	5,05	6,87	-	-	6,87	5,05	-	-	-	-	-	-	-
27a ^{b)} ^{c)}	5,34	6,31	-	6,31	5,34	-	-	-	-	-	-	-	$\begin{cases} J_{1,2} = 4,1; J_{1,4} = 0,6; J_{1,5} = 0,1; \\ J_{2,4} = 4,0 \end{cases}$
27b ^{b)} ^{c)}	5,20	ca. 6,4	-	ca. 6,4	5,57	-	-	-	2,43	-	-	-	$\begin{cases} J_{1,2} = 4,1; J_{1,4} = 0,6; J_{1,9} = 1,5; \\ J_{2,4} = 4,1; J_{2,5} = 0,6; J_{4,5} = 4,1; \\ J_{5,9} = 6,2 \end{cases}$
29a (30a) ^{b)}	5,91	6,49	-	6,49	5,91	-	-	6,60	6,60	-	-	-	-
29b (30b) ^{b)}	5,91	6,49	-	6,49	5,91	-	-	-	-	-	-	-	-
30a (29b) ^{b)}	5,91	6,55	-	6,55	5,91	-	-	6,66	6,66	-	-	-	-
30b (29b) ^{b)}	5,91	6,55	-	6,55	5,91	-	-	-	-	-	-	-	-
31 ^{b)} ^{c)}	6,30	7,63	5,02	-	-	5,02	7,63	6,30	6,60	-	6,60	-	$\begin{cases} J_{1,2} = 2,7; J_{1,7} = 0,3; J_{1,8} = 0,1; \\ J_{1,9} = 0,6; J_{1,11} = 4,1; \\ J_{2,7} = 7,4; J_{9,11} = 4,1 \end{cases}$

a) In CCl_4 . b) In CDCl_3 . c) Die Kopplungskonstanten wurden rechnerisch (Programm LAOCOON 3) ermittelt.

D_2 -Addukte **22b**, **23b** – sowie in deren Multiplizität; mit $J_{1,8} \sim 4$ Hz steht die Geometrie in **22** fest. Das Fehlen jeglicher Spin-Spin-Aufspaltungen für **23a** lässt eine ebenso sichere Argumentation nicht zu; da jedoch für die mechanistisch ohnedies kaum vertretbaren Alternativen **20**, **21** mit messbaren Kopplungen zwischen den Vierringprotonen gerechnet werden muss [28], sind zumindest diese eindeutig widerlegt. Der auffallende Unterschied von H(7), H(8) in **22a** und **23a** ($\Delta\tau \simeq 0,6$ ppm) geht auf einen schon mehrfach in ähnlichen Fällen konstatierten [29] entschirmenden Einfluss des Brückensauerstoffatoms zurück.

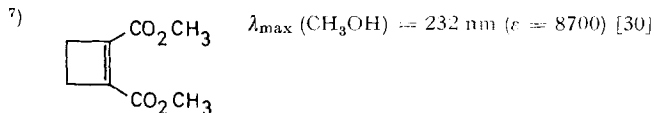
Die UV.-Maxima (CH_3CN) von 226 nm ($\epsilon = 6750$) für **22** und 230 nm ($\epsilon = 6550$) für **23** entsprechen dem Cyclobutendiesterchromophor⁷⁾.

Der Norbornadienester **4a** – ein reaktionsfreudiges Dienophil gegenüber Furan oder auch dem Benzoloxid **7a** (s. unten) – setzt sich mit **5a** erst oberhalb 110° und dann nur derart langsam um, dass in über 70% Ausbeute das Addukt mit **7a** (**31**, s. unten) anfällt. Daneben können in ca. 15% Ausbeute Furan und der Tricyclus **19a** identifiziert bzw. abgetrennt werden. Nicht unerwartet ist das Primäraddukt **26** – die stereochemische Zuordnung gründet sich auf die Analogie mit **10** und den übrigen Addukten an **5a** – thermisch weniger beständig als **10** und übersteht nicht die Synthesebedingungen⁸⁾. **10** liegt mit Sicherheit nicht vor ($> 1\%$ hätten nachgewiesen werden können).



Cycloadditionen mit 6a/7a. – Die Struktur des bei der Pyrolyse von **5a** anfallenden Dimeren **12** ebenso wie frühere Erfahrungen mit valenztautomeren Tropiliden-Systemen [31] liessen erwarten, dass **7a** rascher mit einem dienophilen Reagenz reagieren sollte als **6a** und dass überdies der Angriff des Dienophils mit Abstand bevorzugt⁹⁾, wenn nicht ausschliesslich, von der dem Epoxidring abgewandten Seite erfolgt. Unsere bisher auf Acetylendicarbonsäureester, Propiolsäureester, Maleinsäureanhydrid und **7a** beschränkten Experimente bestätigen diese Vorstellungen.

Aus der 2–3 Std. bei 115° gehaltenen Lösung von **6a/7a** in überschüssigem Acetylendicarbonsäureester werden nach Kristallisation und Chromatographie der Mutterlauge neben ca. 10% **12** insgesamt 75% eines farblosen Produktes der Zusammensetzung $C_{16}H_{16}O_9$ (Elementaranalyse, Massenspektrum) erhalten, für welches UV.-($\epsilon_{230nm} = 8300$) und NMR.-Daten (Tab. 2) die Struktur **27a** (**28a**) (Schema

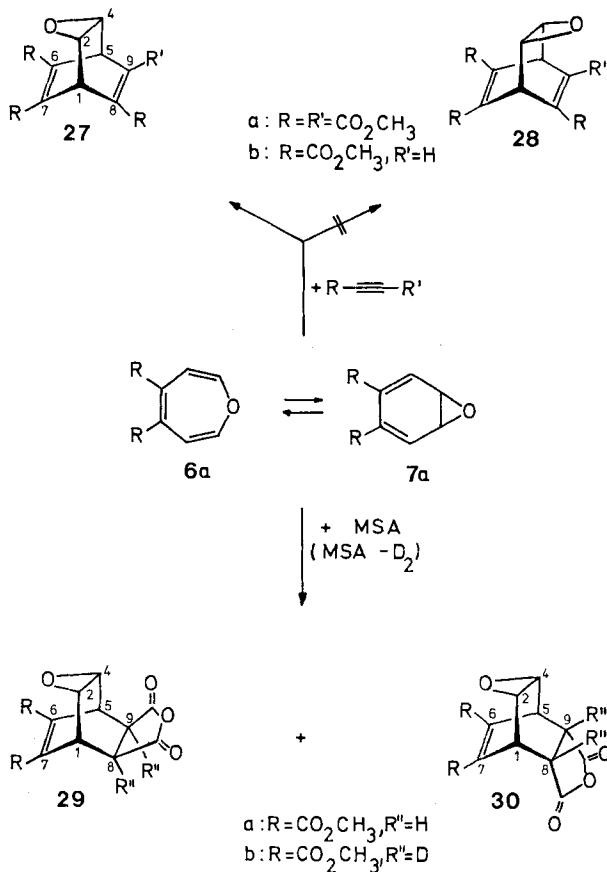


⁸⁾ Das Addukt aus **4a** und Furan dissoziiert bei 110° in ca. 30 Min. in seine Ausgangskomponenten.

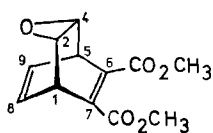
⁹⁾ Wir haben vor kurzem Hinweise dafür erbracht, dass Dipolarophile, wie z. B. Diazomethan ziemlich selektiv von der Seite des Epoxidsauerstoffs her in **7a** eingeführt werden [16].

verlangen. Die Lage der Protonensignale sowie die Kopplungskonstanten stimmen – nach Berücksichtigung der zusätzlichen Esterreste – gut mit den von *Vogel et al.* für den Diester publizierten Werten überein¹⁰⁾.

Schema 2



Sofern zur Bildung des ADM-Adduktes auch der zu **28a** führende Übergangszustand beiträgt, sollte dies bei der Umsetzung mit Propiolsäureester am Auftreten der *ei* Isomeren **27b** und **28b** offenkundig werden. Wir haben die Reaktion sorgfältig R.-spektrometrisch und chromatographisch verfolgt, neben **12** (ca. 10%) aber nur einziges 1:1-Addukt mit Propiolsäureester (isolierte Ausbeute 72%) feststellen können. Für dieses lässt sich mittels der Spektraldaten (Tab.2; exp. Teil) zwar nicht



$H(1)/H(5) = 5,85\tau$	$J_{1,2} = 4,0 \text{ Hz}$ [2]
$H(2)/H(4) = 6,64\tau$	$J_{1,4} = 0,6 \text{ Hz}$
$H(8)/H(9) = 3,92\tau$	$J_{1,9} = 1,9 \text{ Hz}$
	$J_{1,8} = 6,0 \text{ Hz}$
	$J_{2,4} = 4,2 \text{ Hz}$
	$J_{8,9} = 7,0 \text{ Hz}$

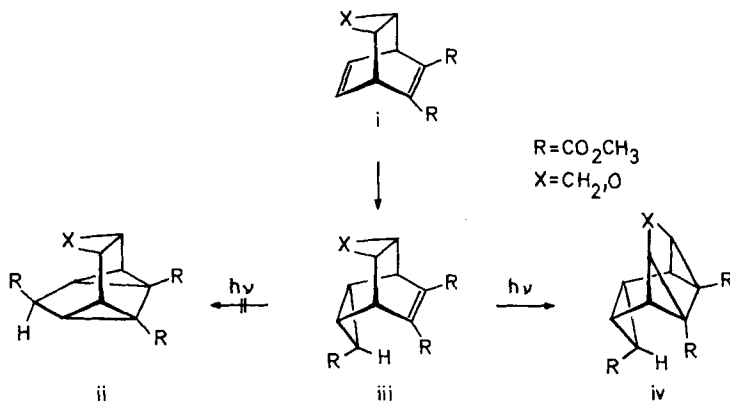
zwischen **27b** und **28b** entscheiden, doch halten wir – nicht zuletzt wegen der Analogie mit **12** – **27b** für richtig¹¹⁾.

Pyrolyseversuche mit **27a, b** in der Gasphase haben keinen Hinweis auf einen übersichtlichen, eventuell zur Darstellung des Oxirens [33] verwertbaren Zerfall gebracht. Erst bei zusätzlicher Substitution mit Methylgruppen in den Positionen C2, C4 lässt sich neben Phthalsäure-dimethylester eine mit dem Dimethyloxiren isomere Verbindung isolieren, die sich als Methyl-vinyl-keton erwies. Es blieb ungeklärt, ob das extrem instabile Dimethyloxiren in der Tat ein Zwischenprodukt ist oder ob die Wasserstoffwanderung schon vor dessen Bildung abgeschlossen war [24]. Zugunsten einer stufenweisen Dissoziation spricht die massenspektrometrische Fragmentierung von **27a, b** (exp. Teil): Die Molekel-Ionen sind sehr instabil (Intensität: 3%) und gehen unter Verlust von 29 ME leicht in den Basispek über. Wir diskutieren für diesen überraschenden massenspektrometrischen Fragmentierungsschritt eine Umlagerung am Kohlenstoff-Gerüst zu den entsprechend substituierten Tropylium-Ionen.

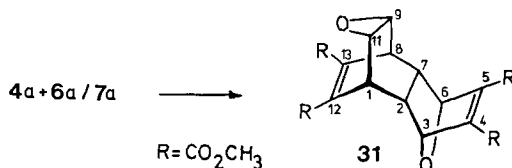
Mit Maleinsäureanhydrid werden – wie schon bei der Umsetzung mit **5a** – zwei (Gesamtausbeute 80%, Verhältnis 1:1) durch fraktionierte Kristallisation trennbare Addukte erhalten (A: Smp. 168–170°, $\epsilon_{220\text{nm}} = 5380$; B: Smp. 174–176°, $\epsilon_{220\text{nm}} = 5850$), für welche sich die *exo*- (**29**) und die *endo*-Struktur (**30**) anbieten. Damit in Übereinstimmung sind auch Lage und Multiplizität der für die sechs Gerüstprotonen beider Produkte gemessenen NMR.-Signale (Tab.2) – die Zuweisung des jeweils höchsten Signals zu H(8), H(9) wird durch die Spektren der Maleinsäureanhydrid-D₂-Addukte belegt – die indes so wenig signifikant in den Spektren von A und B voneinander abweichen, dass eine Zuordnung nicht getroffen werden kann. In keinem der beiden NMR.-Spektren wird übrigens für H(8), H(9) eine weitreichende Kopplung mit H(2) bzw. H(4) registriert, was zumindest für **29** die *anti*-Stellung des Epoxidringes experimentell sichert [18] (vgl. auch [34]). Auch die Massenspektren von A und B bzw. von A-D₂ und B-D₂ (exp. Teil) sind sehr ähnlich und lassen keine für **29** bzw. **30** charakteristischen Unterschiede erkennen. Nur tentativ bezeichnen wir deshalb das schwerer lösliche A als **29**, B als **30**.

Der Oxanorbornadienester **4a** – ein nur träger Reaktionspartner gegenüber **5a** – setzt sich mit **6a/7a** schon in siedendem Benzol rasch und praktisch quantitativ zu

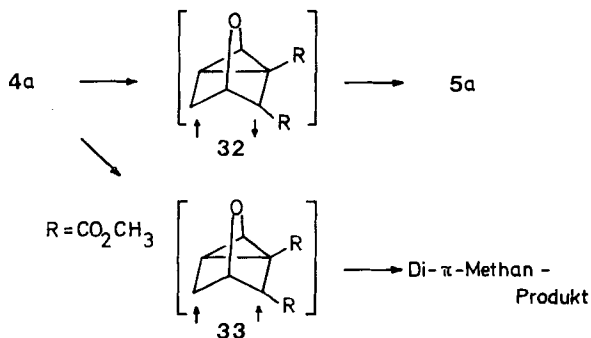
¹¹⁾ Nur mit der *anti*-Stellung des Oxiranringes bezüglich des Dienophilteils vereinbar ist auch der streng *endo*-spezifische Verlauf von Additionen an die unsubstituierte C=C-Doppelbindung in **i** sowie das Ergebnis der photochemischen $[2\pi + 2\sigma]$ Cycloaddition im Bishomobarrelen **iii** (zu **iv**, nicht zu **ii**) [32].



einem 1:1-Addukt (Elementaranalyse, Massenspektrum) um. Laut NMR.-Spektrum (Fig. 3) enthält das Produkt keine olefinischen Protonen; sämtliche Einzelheiten weisen die Struktur **31** aus, die aus einem Angriff von **4a** mit der *exo*-Seite der unsubstituierten C=C-Doppelbindung auf die Unterseite von **7a** (*endo*-Übergangszustand) hervorgeht: Die Stereochemie an C2, C7 folgt dabei aus dem Singulett-Charakter des H(3), H(6)-NMR.-Signals. Gut erklären lässt sich aus Struktur **31** auch das Massenspektrum: schwache Ionen bei *m/e* 236 und *m/e* 184 entsprechen den Produkten der Retro-Spaltung; *m/e* 236 zerfällt dann sehr leicht unter Eliminierung von 29 ME (CHO) zum Basispik bei *m/e* 237 in voller Übereinstimmung mit dem MS.-Zerfall, der für die Addukte **27a** und **27b** beobachtet wurde. Im oberen Massenbereich findet man den ausgeprägten Verlust von 31 ME (OCH₃) aus einem Molekel-Ion mittlerer Intensität.



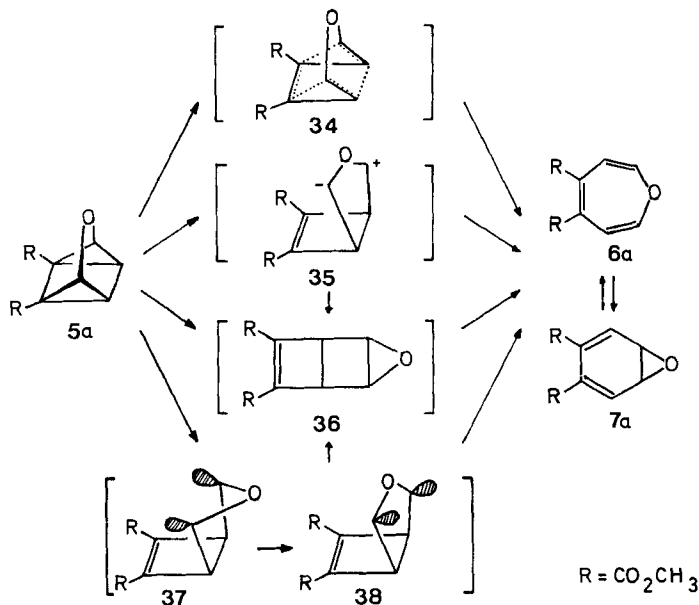
Weitere Bemerkungen. – Aus mechanistischer Sicht bleiben in der Folge **4a** → **5a** → **6a/7a** noch einige Fragen offen. Der Photoschritt **4a** → **5a** ist formal eine symmetrieerlaubte [$\pi 2s + \pi 2s$]-Cycloaddition. Jedoch wurden in letzter Zeit Argumente dafür erbracht, dass es sich bei diesen lichtinduzierten Valenzisomerisierungen vom Typ Norbornadien-Quadricyclan mit einiger Sicherheit um mehrstufige Prozesse handelt [35]. Dem tricyclischen Singulett-Diradikal **32** käme dann die Eigenschaft eines Zwischenproduktes zu. Abweichend vom Verhalten der Isocyclen **4c, d**, tritt auch bei der direkten Anregung – wenn auch in geringem Ausmass – die wahrscheinlich über das Triplett-Diradikal **33** ablaufende Di- π -Methan-Umlagerung ein [36]. In einer späteren Mitteilung dieser Reihe [9] berichten wir über die gezielte Synthese der Di- π -Methanprodukte durch sensibilisierte Energieübertragung.



Die [$3\sigma \rightarrow 3\pi$]-Isomerisierung **5a** → **6a** wurde sowohl als symmetrieerlaubte [$\pi 2s + \pi 2a + \pi 2a$]-Cycloreversion (**5a** → **34** → **6a**)¹²⁾ als auch als mehrstufige Ionen-

¹²⁾ Erst durch Beteiligung eines nichtbindenden Elektronenpaares des Sauerstoffs wird diese Skelettumlagerung – im Falle des Quadricyclans (zu Tropiliden) «verboten» – ein symmetrieerlaubter Prozess [17].

(**5a** → **35** → **6a**) bzw. Diradikal-Reaktion (**5a** → **37** → **38** → **6a**)¹³⁾ angesprochen ohne dass für die eine oder andere Betrachtungsweise endgültige Argumente hätten reklamiert werden können¹⁴⁾.

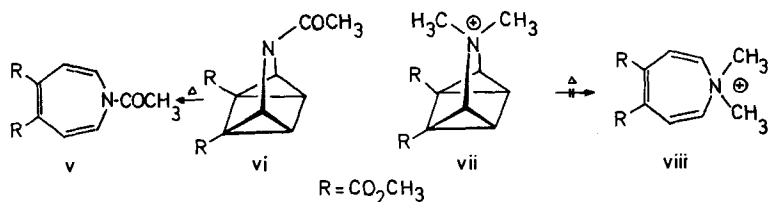


Bei möglichst tiefer Temperatur (ca. 50–60°) ausgeführte Thermolyseexperimente mit dem Ziel, das *Dewar*-Benzoxid **36** als etwaige Zwischenstufe¹⁵⁾ identifizieren zu können, blieben erfolglos. Versuche sind im Gange, **36** auf anderem Wege [40] zur Verfügung zu bekommen.

In diesem Zusammenhang gewinnt das Dimer **10** Aktualität, das nach mehrmonatigem Stehen in 2% Ausbeute [6d] oder beim Erhitzen reiner Proben von **5a** in bestenfalls 10% Ausbeute gewonnen werden konnte. Da **10** nicht aus einer Addition von **4a** an **5a** hervorgeht (s. S. 102), ist die Struktur **10** deshalb ungewöhnlich, weil einer der beiden Oxaquadricyclandiestere **5a** unter Spaltung – in keinem anderen Beispiel sonst beobachtet – der Bindungen C4–C6 und C5–C7 partizipiert, und zwar an den nicht substituierten Positionen. Da eine synchrone [$\sigma 2a + \sigma 2a + \sigma 2a + \sigma 2a$]-

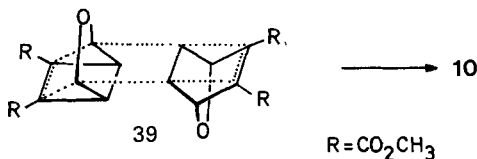
¹³⁾ Sowohl für die Umkehr der polaren (**5a** → **35**) als auch radikalischen Spaltung (**5a** → **37**) sind Beispiele bekannt [37] bzw. [38].

¹⁴⁾ Interessant, wenn auch nicht eindeutig interpretierbar, ist das unterschiedliche chemische Verhalten von vi gegenüber vii [13].

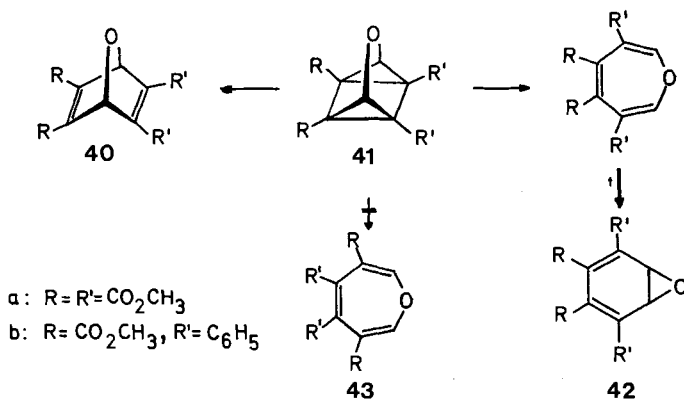


¹⁵⁾ Für die Isomerisierung *Dewar*-Benzoxid → Oxepin/Benzoxid wird bei 115° eine Halbwertszeit von ≈ 16 Min. angegeben [39].

Addition im Sinne von **39** kaum in Frage kommt, wäre eine von mehreren plausiblen Deutungen die, dass das Diradikal **37** nach Inversion zu **38** sich nicht – wie die elektronenarmen Dienophile – an die der Sauerstoff-Brücke benachbarten Positionen C2, C4, sondern an C6, C7 addiert.

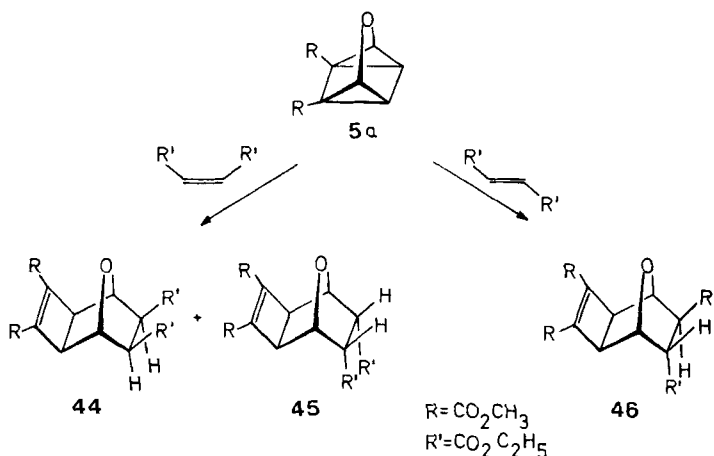


Die in der Spezifität der Thermolyse **5a** → **6a/7a** transparente Begünstigung der $[3\sigma \rightarrow 3\pi]$ -Spaltung gegenüber der $[2\sigma \rightarrow 2\pi]$ -Valenzisomerisierung zu **4a** wird dadurch unterstrichen, dass die Substitution der Positionen C6, C7 durch weitere Esterreste im Tetraester **41a** die Öffnung zu **40a** noch nicht nachweisbar konkurrenzfähig macht [6a]. Erst mit Phenylresten in diesen Positionen (**41b**) laufen beide Reaktionen – zu **40b** und dem Benzoloxid **42b** – vergleichbar rasch ab [6e]. **43b** wird nicht gefunden.



Durch hohe Stereospezifität sind die Cycloadditionen an das «Bishomofuran» **5a** ausgezeichnet; der Angriff erfolgt stets in den α -Stellungen zum Brückensauerstoff und unter Spaltung der zusätzlich durch die Estergruppen aktivierten Cyclopropanbindungen. In keinem Fall fanden sich Anzeichen für die Addition von der Seite der Esterstituenten. Sicherlich ist dafür auch eine sterische Komponente verantwortlich, wenngleich dieselbe Spezifität bei der Thermolyse (kein **8a**) gewahrt bleibt. Wir haben erste Hinweise dafür, dass im Unterschied zu den Befunden mit isocyclischen Analogien¹⁶⁾ – Fumar- und Maleinsäure-diäthylester sich an **5a** (70°, 2–7 Tage) unter Erhalt der Stereochemie zu **44**, bzw. **45** und **46** addieren [41]. Ohne daraus eine mechanistische Interpretation ableiten zu wollen, erhält die Klassifizierung dieser Bishomoadditionen als symmetrierlaubte $[\pi 2s + \sigma 2a + \sigma 2a]$ -Reaktionen [17] (vgl. auch [42]) einige Berechtigung. Auf diese mehr mechanistischen Fragen werden wir zu einem späteren Zeitpunkt eingehen.

¹⁶⁾ Beispielsweise tritt bei der Reaktion zwischen dem Isopropyliden-quadricyclandiester und Maleinsäure-diäthylester *cis-trans*-Isomerisierung im Dienophil ein [41].



Der Anwendungsbereich dieser von Furanen ausgehenden Oxepinsynthese¹⁷⁾ ist durch die Summe der mit den einzelnen Reaktionsschritten verknüpften Beschränkungen limitiert. Auf der *Diels-Alder*-Stufe erlauben nur wenige Acetylderivate (Acetylendicarbonsäure-dimethylester, Dicyanacetylen [41], mit Einschränkung Propiolsäure-methylester) zufriedenstellende Ausbeuten an Oxanorbornadienen. Mehr Variationsmöglichkeiten bestehen hingegen hinsichtlich der Substitutionsverhältnisse im Furanpartner: ein- und mehrfach alkylierte bzw. arylierte Furane [6] sind mit gutem Erfolg eingesetzt worden. Die auf dieser Stufe unumgänglichen Ester- bzw. Nitrilsubstituenten sind essentiell für den glatten Verlauf der nachfolgenden Photocycloaddition. Sie verschieben die UV.-Absorption der Oxanorbornadien-Systeme soweit langwellig, dass die direkte Anregung in einem Wellenlängenbereich möglich wird, in welchem die tetracyclischen Photoprodukte transparent sind; abträgliche $[2\sigma \rightarrow 2\pi]$ -Spaltungen [45] lassen sich deshalb weitgehend vermeiden: die Ausbeuten an Oxaquadricyclanen sind trotz der in Einzelfällen konkurrierenden *Di- π -Methan*-Umlagerung durchweg gut bis sehr gut. Die Oxaquadricyclanester besitzen eine der Spannungsenergie von Isocyclen sicherlich vergleichbare hohe Spannungsenergie¹⁸⁾, sind in der Regel aber für eine Isolierung ausreichend stabil; erst bei der Einführung von Arylsubstituenten in die 2,4-Positionen ist die Isomerisierung schon bei Zimmertemperatur spontan [47]. In den nach diesen Verfahren darstellbaren Oxepinderivaten ist wegen der Ester(Nitril)-Reste an C4, C5 das Oxepin/Benzoloxid-Gleichgewicht mehr oder weniger zu Gunsten der bicyclischen Form verschoben; u. a. wurde dies zur Synthese von Oxatrishomobenzol-Derivaten ausgenutzt [16].

Es lag nahe, nach dem $[3\sigma \rightarrow 3\pi]$ -Syntheseprinzip auch andere Heteroquadricyclane und daraus Heterotropilidene zugänglich zu machen. Estersubstituierte Azepine wurden in der Tat inzwischen auch aus Pyrrol gewonnen [13] [48]. Hingegen sind die Bemühungen zur Synthese von Thiepinen, Phosphepinen und Silepinen auf der *Diels-Alder*-Stufe (S) bzw. auf der Photostufe (P, Si) bisher gescheitert [49].

¹⁷⁾ Vgl. die Darstellung anellierter Oxepine durch direkte Anregung anellierter Oxanorbornadiene [43].

¹⁸⁾ Für das Tetracyclo[3.2.0.0.3.70.4.6]heptan («Quadricyclan») wird eine Spannungsenergie von ca. 95 bzw. 101,1 kcal/Mol angegeben [46].

Die Autoren danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für grosszügige Förderung, der *Eidgenössischen Stipendienkommission für ausländische Studierende* für ein Stipendium (*M. P.-A.*) und Herrn Dr. G. Englert, *Hoffmann-La Roche AG*, für mehrere NMR.-Messungen.

Experimenteller Teil

Die Elementaranalysen wurden in der analytischen Abteilung des Instituts für Makromolekulare Chemie, Freiburg i. Br., ausgeführt. Die Smp. sind nicht korrigiert. Für spektroskopische Messungen standen *Beckman 5-C*, *Zeiss RPQ 20-A/C*, *Atlas CH-4*, *Varian A-60-A* und *Varian HA-100* Spektrometer zur Verfügung. Alle chemischen Verschiebungen sind auf Tetramethylsilan als internen Standard bezogen und in ppm (τ -Skala), die Kopplungskonstanten (J) in Hz (s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, m = Multipllett) angegeben. Die Massenspektren wurden bei 70 eV aufgenommen; Ionenquelle: TO 4. Die Messungen erfolgten mit Ofeneinsatz bei minimaler Proben temperatur.

7-Oxa-bicyclo[2.2.1]heptadien-(2,5)-dicarbonsäure-(2,3)-dimethylester (4a). Die Originalvorschrift [7] wurde wie folgt modifiziert: 10,0 g (76 mMol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester (ADM) werden in 30 ml Äther mit zweimal 6,0 g und dreimal 3,0 g (zusammen 287 mMol) Furan jeweils 20 Std. rückfliessend erhitzt. Die Destillation liefert 12 g (81% bezogen auf ADM) **4a** als schwach gelb gefärbtes Öl; Sdp. 101–104°, 0,1 Torr. IR. (CHCl_3): 3000, 1740, 1645, 1440, 1320, 1280, 1115, 885 cm^{-1} . UV. (Äther): λ_{max} = 288 nm (ϵ = 1070), 222 (S, 4260). MS.: m/e 210 (M^+ , 2%), 184 (10%), 153 (36%), 119 (36%), 111 (43%), 68 (100%), 59 (19%), 39 (47%). NMR. (CCl_4): 2,83 (2, m); 4,43 (2, m); 6,24 (6, s).

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_5$ (210,2) Ber. C 57,14 H 4,76% Gef. C 57,11 H 4,91%

3-Oxa-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-dicarbonsäure-(1,5)-dimethylester (5a). 20,0 g (95 mMol) **4a** werden in 600 ml N_2 -gesättigtem Methylenchlorid mit einem 450-W-Hg-Hochdruckbrenner (Pyrex-Filter, Lampenkühlung -20° , Aussenkühlung des Reaktionsgefässes -40°) bis zu einem Umsatz von 90–95% (ca. 30 Std.) bestrahlt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der kristalline Rückstand mit kaltem Äther (0°) gewaschen und abgesaugt; 14,2 g. Aus der Mutterlauge, aus der das Hydroxyfulven durch Ausschütteln mit wässriger NaHCO_3 -Lösung entfernt worden ist (vgl. dazu [9]), erhält man noch weitere 2,0 g **5a**; Gesamtausbeute: 16,2 g (80%) farblose Kristalle. Smp. 82–83° (Äther oder Cyclohexan). IR. (KBr): 3100, 2950, 1730, 1440, 1340, 1280, 1210, 1130, 1095, 1030, 970, 935, 910, 840, 815, 770, 735, 700 cm^{-1} . UV. (Äther): $\epsilon_{210\text{nm}}$ = 2950. MS.: m/e 210 (M^+ , 64%), 194 (10%), 179 (100%), 163 (70%), 151 (21%), 119 (28%), 95 (19%), 77 (21%), 63 (30%), 59 (21%). NMR. (CDCl_3): 5,12 (2, AA'), 6,36 (6, s), 7,35 (2, m); $J_{AA'}$ = 1,7 Hz, J_{AX} = $J_{A'X'}$ = 4,0 Hz, $J_{A'X}$ = $J_{AX'}$ = $-0,3$ Hz, $J_{XX'}$ = 2,8 Hz.

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_5$ (210,2) Ber. C 57,14 H 4,76% Gef. C 57,21 H 5,03%

Pyrolyse von 5a. 3,4 g (16,2 mMol) **5a** werden in 80 ml reinem Xylol 20 Min. rückfliessend erhitzt (Badtemp. 145°). Nach 48 Std. Stehen bei 0° trennt man 310 mg (9%) **10** ab und chromatographiert den von Xylol befreiten Rückstand an 30 g SiO_2 (Benzol). Man erhält 2,5 g (74%) **6a/7a** als orangefarbenes Öl. IR. (CH_2Cl_2): 3050, 3000, 1725, 1635, 1575, 1440, 1270, 1075 cm^{-1} . UV. (Äthanol): λ_{max} 269 nm (ϵ = 2140), 304 (S, ϵ = 1400). MS.: m/e 210 (M^+ , 100%), 194 (11%), 179 (51%), 163 (70%), 151 (19%), 119 (31%), 95 (20%), 77 (20%), 63 (30%), 59 (30%). NMR. (CDCl_3): 3,40 (2, m); 5,14 (2, m); 6,25 (6, s).

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_5$ (210,2) Ber. C 57,14 H 4,76% Gef. C 57,32 H 4,86%

Kinetik der Umwandlung 5a \rightarrow 6a/7a. Die Thermolyse wurde sofort nach Auflösung von ca. 0,2 mMol **5a** in 200 ml fraktioniertem *p*-Xylol (Sdp. 138°, *Fluka*) bei neun Temperaturen in Doppelversuchen durchgeführt (Temperaturkonstanz im Reaktionsgefäss: $\pm 0,1^\circ$). Die Zunahme der UV.-Absorption von **6a/7a** bei 340 nm von 20 bis 30 zu bestimmten Zeiten entnommenen Proben wurde anschliessend bei $20,0^\circ$ gemessen. Wegen der bei langen Reaktionszeiten auftretenden merklichen Sekundärreaktionen (vgl. 2581) wurde auf die genaue Bestimmung der Endwerte verzichtet. Die Auswertung der kinetischen Messdaten nach der Methode von *Guggenheim* [50] (Δt für ca. 30% Umsatz) lieferte jedoch zufriedenstellende Geraden, aus deren Steigung die k -Werte der Tab. 3 ermittelt wurden¹⁹⁾.

¹⁹⁾ Wir danken Herrn Dr. G. Kaupp für hilfreiche Diskussionen.

Tabelle 3. *Geschwindigkeitskonstanten der Umwandlung 5a → 6a/7a*

T (K)	370,5	374,7	378,7	383,6	389,5	393,5	395,5	399,6	401,8
<i>k</i> (min ⁻¹)	0,249 0,251	0,425 0,430	0,610 0,700	1,160 1,300	1,820 1,860	2,900 3,070	3,320 3,110	5,350 5,800	5,780 6,450

Aus den *k*-Werten der Tab. 3 errechnet sich E_a zu 30 kcal/Mol und der Frequenzfaktor *A* zu 2×10^{13} [s⁻¹].

13,14-Dioxa-pentacyclo[6.4.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,12}]tetradecadien-(4,10)-tetracarbonsäure-(4,5,10,11)-tetramethylester (10). Das bei der Pyrolyse von **5a** anfallende Dimere **10** ist nach zweimaligem Umkristallisieren aus Essigester analysenrein. Smp. 263° (Essigester, farblose Kristalle). IR. (KBr): 3000, 1740, 1725, 1645, 1440, 1250, 1180, 1120, 995, 920, 805, 695 cm⁻¹. UV. (Äthanol): $\lambda_{\max} = 236$ nm ($\epsilon = 6500$). MS.: *m/e* 420 (*M*⁺, 3%), 389 (17%), 236 (74%), 185 (48%), 176 (71%), 153 (58%), 145 (100%), 119 (32%), 105 (13%), 95 (12%), 77 (19%), 59 (42%), 43 (94%), 29 (46%). NMR. (CDCl₃): 4,95 (2, s); 5,55 (2, *AA'*); 6,19 (6, s); 6,22 (6, s); 6,86 (2, s); 7,23 (2, *XX'*); vgl. auch Fig. 1.

C₂₀H₂₀O₁₀ (420,4) Ber. C 57,14 H 4,76% Gef. C 57,16 H 5,02%

6,11-Dioxa-pentacyclo[7.3.2.0^{2,8}.0^{5,7}.0^{10,12}]tetradecadien-(3,13)-tetracarbonsäure-(2,3,13,14)-tetramethylester (12). 1,0 g (4,8 mMol) **5a** wird unter Stickstoff in einem geschlossenen Kölbchen 60 Min. auf 115° erhitzt. Säulenchromatographie (20 g SiO₂) des braunen Rohprodukts (viskoses Öl) liefert durch Elution mit CH₂Cl₂/Äther (5/1) 0,5 g (50%) des Dimeren **12** als schwach gelb gefärbtes Öl, das aus CCl₄ in farblosen Kristallen ausfällt. (Bei der Chromatographie erhält man als Vorfraktion ca. 0,2 g eines nicht identifizierten Gemisches, das mindestens zwei Komponenten enthält.) Smp. 148–150° (CCl₄). IR. (KBr): 2950, 1720, 1650, 1640, 1440, 1280, 1240, 1080, 1030, 930, 860, 790, 775, 745 cm⁻¹. UV. (Äthanol): $\lambda_{\max} = 213$ nm ($\epsilon = 11400$). MS.: *m/e* 420 (*M*⁺, 2%), 389 (1%), 210 (100%), 179 (50%), 163 (18%), 151 (21%), 119 (27%), 95 (24%), 77 (21%), 63 (48%), 59 (30%), 39 (15%), 28 (29%). NMR. (CDCl₃): 2,77 (1, *d*, *J* = 4,1 Hz); 5,64 (1, *d*, *J* = 4,2 Hz); 5,85 (1, *dt'*, *J* = 4,0, *J* = 4,2, *J* ~ 1 Hz); 6,24 (6, s); 6,32 (6, s); 6,3–6,5 (2, *m*); 6,59 (1, *dd*, *J* = 3,9, *J* ~ 0,8 Hz); 6,72 (1, *dt'*, *J* = 4,1, *J* = 3,9, *J* ~ 0,6 Hz); 7,22 (1, enges *m*); vgl. auch Fig. 2. NMR. (CDCl₃+7% Eu (DPM)₃): 2,09 (1, *d*, *J* = 4,1 Hz); 4,95 (1, *d*, *J* = 4,2 Hz); 5,11 (1, *t*, *J* = 4,2 Hz); 5,29 (1, *d*, *J* = 3,9 Hz); 5,57 (1, *t*, *J* = 4,1 Hz); 5,63 (1, *dd*, *J* ~ 4, *J* ~ 1 Hz); 5,85 (1, *t*, *J* ~ 4 Hz); 5,90 (3, s); 6,05 (6, s); 6,12 (3, s); 6,74 (1, enges *m*).

C₂₀H₂₀O₁₀ (420,4) Ber. C 57,14 H 4,76% Gef. C 57,01 H 4,76%

Oxepandicarbonsäure-(4,5)-dimethylester (14). 1,0 g (4,75 mMol) **6a/7a** wird in 30 ml Essigester über vorreduziertem PtO₂ hydriert (H₂-Aufnahme ca. 320 ml). Aus dem an einer kurzen SiO₂-Säule vom Katalysator befreiten Rohprodukt wurde gas-chromatographisch (Säule SE 30 präp., 170°) die zu 85% entstandene Hauptkomponente (**14**) als farbloses Öl rein isoliert. IR. (CCl₄): 3000, 2950, 1740, 1440, 1210, 1120, 1080, 1025 cm⁻¹. NMR. (CCl₄): 6,24 (6, s); 6,2–6,5 (4, *m*); 6,95 (2, *m*); 7,93 (4, *m*). Molekulargewicht: 216 (massenspektrometrisch).

C₁₀H₁₆O₅ (216,2) Ber. C 55,54 H 7,41% Gef. C 55,61 H 7,55%

9-Oxa-cxo-tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nonadien-(3,7)-tetracarbonsäure-(3,4,7,8)-tetramethylester (19a). 8,4 g (40 mMol) **5a** und 28 g (200 mMol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester werden 2 Std. auf 110° erhitzt. Nach dem Abdestillieren von überschüssigem Acetylendicarbonsäureester bei 10 Torr hinterbleibt ein ölig-kristalliner Rückstand, der mit 20 ml kaltem Methanol digeriert wird. Man saugt die Kristalle ab und kristallisiert sie aus 200 ml Methanol um (die heisse Lösung wird filtriert, um das Dimere **10** (ca. 0,3 g) zu entfernen); erhalten 9,1 g (65%) **19a**. Smp. 157–158° (Methanol). IR. (KBr): 2950, 1730, 1650, 1440, 1330, 1250, 1200, 1120, 925, 810, 794, 776, 760, 698 cm⁻¹. UV. (Äthanol): $\epsilon_{260\text{ nm}} = 3600$ (S), $\epsilon_{230\text{ nm}} = 10600$ (S). MS.: *m/e* 352 (*M*⁺, 16%), 321 (16%), 320 (17%), 291 (23%), 261 (100%), 233 (17%), 184 (10%), 174 (10%), 153 (41%), 140 (34%), 123 (25%), 109 (16%), 97 (17%), 95 (17%), 82 (22%), 69 (30%), 59 (41%), 43 (53%), 39 (25%), 29 (48%), 28 (38%). NMR. (CDCl₃): 4,95 (2, s); 6,13 (6, s); 6,91 (2, s).

C₁₆H₁₆O₉ (352,3) Ber. C 54,54 H 4,55% Gef. C 54,26 H 4,44%

9-Oxa-exo-tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nonadien-(3,7)-tricarbonsäure-(3,4,7)-trimethylester (19b). Das Gemisch aus 15,0 g (72 mMol) **5a** und 30,0 g (357 mMol) Propiolsäuremethylester erhitzt man 2,5 Std. auf 105° (leichter Rückfluss). Anschliessend wird der überschüssige Propiolsäureester abdestilliert (Badtemp. 130°, am Ende bei 10 Torr; 24 g), der ölige Rückstand in 40 ml heissem Methanol gelöst und von dem Dimeren **10** (0,5–0,7 g) abfiltriert. Aus der erkalteten Lösung (12 Std./0°) scheiden sich 9,5 g kristallines Addukt **19b** ab. Der Rückstand des Filtrats ergibt nach säulenchromatographischer Reinigung (Säule: 50 cm, \varnothing 3 cm, 120 g SiO₂, Eluierungsmittel CH₂Cl₂/Äther (5/1)) 7,8 g **19b** als schwach gelbes Öl, das langsam durchkristallisiert. Gesamtausbeute: 17,3 g (83%). Smp. 90–91° (Methanol; farblose, filzige Kristalle). IR. (KBr): 2950, 1730, 1645, 1615, 1440, 1320, 1250, 1190, 1100, 1040, 910, 795, 758, 740 cm⁻¹. UV. (Äthanol): $\epsilon_{255\text{ nm}} = 3100$ (S), $\epsilon_{220\text{ nm}} = 13050$. MS.: *m/e* 294 (M⁺, 13%), 263 (14%), 234 (33%), 233 (26%), 203 (100%), 175 (22%), 140 (38%), 119 (12%), 109 (19%), 95 (43%), 82 (26%), 77 (20%), 63 (23%), 59 (56%), 53 (31%), 39 (38%), 29 (18%). NMR. (CDCl₃): 2,80 (1, *d*, *J* = 1,9 Hz); 4,96 (1, *s*); 5,12 (1, *d*, *J* = 1,9 Hz); 6,17 (3, *s*); 6,19 (3, *s*); 6,22 (3, *s*); 7,13 (2, *s*).

C₁₄H₁₄O₇ (294,3) Ber. C 57,14 H 4,76% Gef. C 57,11 H 4,80%

8-Deuterio-9-oxa-exo-tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nonadien-(3,7)-tricarbonsäure-(3,4,7)-trimethylester (19c). Aus 10,0 g (48 mMol) **5a** und 16,0 g (190 mMol) Deuterio-propiolsäure-methylester [51] erhält man nach der Vorschrift für **19b** 10,8 g (77%) **19c**. IR. (KBr): 2950, 1730, 1645, 1600, 1440, 1320, 1240, 1190, 1110, 1040, 910, 798, 755, 728, 678 cm⁻¹. MS.: *m/e* 295 (M⁺, 14%), 264 (17%), 234 (34%), 204 (100%), 176 (16%), 140 (27%), 109 (11%), 96 (16%), 82 (13%), 59 (22%), 53 (12%), 39 (10%). NMR. (CDCl₃): 4,96 (1, *s*); 5,12 (1, *s*); 6,17 (3, *s*); 6,19 (3, *s*); 6,22 (3, *s*); 7,13 (2, *s*).

Umsetzung von 4a mit 5a. Ein Gemisch aus 2,5 g (12 mMol) **4a** und 0,5 g (2,4 mMol) **5a** wird unter Stickstoff 2 Std. auf 110° erhitzt. Säulenchromatographie an 50 g SiO₂ liefert mit CH₂Cl₂/Äther (5/1) die folgenden Fraktionen: ca. 1,8 g **4a**, ca. 0,15 g **5a**, ca. 0,1 g **19a** (ca. 17% bezogen auf umgesetztes **5a**), ca. 0,5 g **31** (ca. 70% bezogen auf umgesetztes **5a**) und ca. 0,04 g **10** (ca. 10% bezogen auf umgesetztes **5a**).

In dem NMR.-Spektrum des Reaktionsrohproduktes konnte Furan durch Zugabe von Vergleichssubstanz identifiziert werden.

Exo/endo- und exo/exo-9-Oxa-tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nonen-(3)-dicarbonsäure-(3,4)-dimethylester-dicarbonsäure-(7,8)-anhydrid (22a/23a). Das Gemisch von 1,0 g (4,75 mMol) **5a**, 2,5 g (25 mMol) Maleinsäureanhydrid und 15 ml Xylol wird 3 Std. auf 115° erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels bei 10 Torr fügt man 10 ml Benzol hinzu und lässt die Lösung 24 Std. bei 0° stehen. Danach haben sich 0,5 g fast reine Kristalle von **23a** (ca. 5% **22a**) abgeschieden. Nach Einengen des Filtrats auf ca. 2 ml erhält man 0,45 g eines Kristallgemisches von ca. 95% **22a** und ca. 5% **23a**. Ausbeute: 65%. Zweimaliges Umkristallisieren der beiden Fraktionen aus Benzol liefert 0,2 g des schwerer löslichen **23a** und 0,1 g **22a** jeweils als farblose Kristalle.

22a: Smp. 225° (Benzol). IR. (KBr): 3000, 1870, 1790, 1745, 1440, 1320, 1280, 1240, 1210, 1180, 1060, 925, 915, 835, 780, 755 cm⁻¹. UV. (CH₃CN): $\lambda_{\text{max}} = 226\text{ nm}$ ($\epsilon = 6750$). MS.: *m/e* 308 (M⁺, 76%), 277 (77%), 244 (55%), 220 (52%), 204 (35%), 176 (68%), 150 (81%), 145 (81%), 119 (29%), 89 (42%), 77 (41%), 63 (43%), 59 (100%), 39 (45%). NMR. (CDCl₃): 5,13 (2, *AA'*); 6,17 (2, *XX'*); 6,21 (6, *s*); 6,75 (2, *s*).

C₁₄H₁₂O₈ (308,5) Ber. C 54,54 H 3,90% Gef. C 54,53 H 4,17%

23a: Smp. 244° (Benzol). IR. (KBr): 3000, 1860, 1790, 1740, 1640, 1440, 1340, 1260, 1240, 1200, 1090, 1015, 935, 905, 805, 765, 690 cm⁻¹. UV. (CH₃CN): $\lambda_{\text{max}} = 230\text{ nm}$ ($\epsilon = 6550$). MS.: *m/e* 308 (M⁺, 100%), 277 (55%), 276 (42%), 244 (30%), 220 (28%), 204 (29%), 176 (56%), 150 (52%), 145 (59%), 119 (27%), 105 (20%), 89 (27%), 63 (27%), 59 (60%), 39 (35%). NMR. (CDCl₃): 5,05 (2, *s*); 6,15 (6, *s*); 6,81 (2, *s*); 6,87 (2, *s*).

C₁₄H₁₂O₈ (308,5) Ber. C 54,54 H 3,90% Gef. C 54,31 H 3,78%

Entsprechend werden mit Dideuteriomaleinsäureanhydrid die markierten Addukte **22b** und **23b** gewonnen.

22b: Molekulargewicht: 310 (massenspektrometrisch). NMR. (CDCl₃): 5,05 (2, *s*); 6,15 (6, *s*); 6,87 (2, *s*).

23b: Molekulargewicht: 310 (massenspektrometrisch). NMR. (CDCl₃): 5,13 (2, *s*); 6,21 (6, *s*); 6,75 (2, *s*).

3-Oxa-tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nonadien-(6,8)-tetracarbonsäure-(6,7,8,9)-tetramethylester (27a). Das Gemisch von 1,0 g (4,75 mMol) **6a/7a** und 3,0 g (21 mMol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester erhitzt man 2,5 Std. auf 115°. Nach Abdestillieren des überschüssigen Acetylendicarbonsäureesters bei 10 Torr wird der Rückstand mit 1–2 ml Methanol versetzt. Nach 24 Std. Stehen bei 0° haben sich 1,4 g Rohkristalle von **27a** abgeschieden, die aus 10 ml Methanol umkristallisiert werden (1,1 g). Durch Chromatographie des Rückstandes der Mutterlauge an 30 g SiO₂ erhält man mit Methylchlorid/Äther (5/1) noch weitere 0,15 g **27a** und als zweite Fraktion 0,1 g des Dimeren **12**. Gesamtausbeute an **27a**: 1,25 g (75%) farblose Kristalle. Smp. 124–125° (Methanol). IR. (KBr): 2950, 1710, 1650, 1620, 1440, 1330, 1260, 1130, 1080, 1060, 920, 845, 805, 750 cm⁻¹. UV. (Äthanol): ε_{230nm} = 8300. MS.: *m/e* 352 (*M*⁺, 3%), 323 (100%), 321 (27%), 293 (47%), 292 (45%), 277 (31%), 261 (31%), 249 (32%), 233 (10%), 221 (12%), 206 (16%), 203 (16%), 191 (15%), 162 (10%), 59 (39%), 29 (10%). NMR. (CDCl₃): 5,34 (2, *AA'*); 6,20 (6, *s*); 6,31 (2, *XX'*); vgl. Tab. 2.

C₁₆H₁₆O₉ (352,3) Ber. C 54,54 H 4,55% Gef. C 54,50 H 4,56%

3-Oxa-tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nonadien-(6,8)-tricarbonsäure-(6,7,8)-trimethylester (27b). 1,0 g (4,7 mMol) **6a/7a** wird mit 2,0 g (24 mMol) Propiolsäure-methylester 2 Std. unter Stickstoff auf 110° erhitzt. Nach Abdestillieren des überschüssigen Propiolsäureesters liefert die Chromatographie an 50 g SiO₂ mit Benzol/Äther (9/1) als 1. Fraktion noch restlichen Propiolsäureester, als 2. Fraktion 1,2 g **27b** als farbloses, viskoses Öl und als 3. Fraktion ca. 0,1 g **12**. Aus Benzol/CCl₄ (1/1) erhält man 1,0 g (72%) **27b** in farblosen Kristallen. Smp. 145° (Zers.). IR. (KBr): 2950, 1720, 1650, 1620, 1440, 1290, 1240, 1125, 1075, 925, 842, 788, 760, 750 cm⁻¹. UV. (Äthanol): ε_{250nm} = 1960 (*S*). ε_{230nm} = 10100. MS.: *m/e* 294 (*M*⁺, 3%), 265 (100%), 235 (30%), 234 (23%), 219 (13%), 203 (14%), 191 (8%), 163 (10%), 148 (7%), 133 (6%), 119 (7%), 89 (6%), 77 (6%), 59 (17%), 29 (4%). NMR. (CDCl₃): 2,43 (1, *dd*, *J* = 6,2, *J* = 1,5 Hz); 5,20 (1, *m*); 5,57 (1, *m*); 6,18 (3, *s*); 6,20 (3, *s*); 6,22 (3, *s*); ca. 6,4 (2, *m*); vgl. Tab. 2.

C₁₄H₁₄O₇ (294,3) Ber. C 57,14 H 4,76% Gef. C 57,04 H 4,93%

3-Oxa-tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nonen-(6)-dicarbonsäure-(6,7)-dimethylester-dicarbonsäure-(8,9)-anhydrid (29a/30a). 1,4 g (6,7 mMol) **6a/7a** und 1,6 g (16,4 mMol) Maleinsäureanhydrid werden in 20 ml Brombenzol 2 Std. auf 115° erhitzt. Die orangefarbene Lösung färbt sich nach Zugabe von Maleinsäureanhydrid tiefrot und ist nach beendeter Reaktion hellgelb. Nach 24 Std. bei 0° erhält man 1,15 g eines Kristallgemisches aus **29a (30a)** und **30a (29a)** (ca. 3/2) und nach weiteren 24 Std. 0,5 g der gleichen Körper im Verhältnis ca. 2/3; Ausbeute: 80%. Aus den vereinigten Gemischen werden durch fraktionierte Kristallisation aus Benzol 0,5 g schwerer lösliches **29a (30a)** und 0,1 g leichter lösliches **30a (29a)** isoliert. (Das bei der Reaktion in ca. 10% gebildete Dimer **12** bleibt wegen der besseren Löslichkeit in den Mutterlauge zurück.)

29a (30a) (schwerer lösliches Isomer): Smp. 168–170° (Benzol; farblose, feine Nadeln). IR. (KBr): 3000, 1860, 1790, 1740, 1650, 1440, 1280, 1240, 1140, 1090, 960, 890, 755, 695 cm⁻¹. UV. (CH₃CN): ε_{220nm} = 5300. MS.: *m/e* 308 (*M*⁺, 20%), 277 (100%), 248 (43%), 207 (64%), 179 (51%), 176 (98%), 163 (40%), 145 (36%), 118 (44%), 105 (46%), 90 (54%), 77 (63%), 63 (50%), 59 (62%), 39 (41%). NMR. (CDCl₃): 5,91 (2, *m*); 6,24 (6, *s*); 6,49 (2, *m*); 6,60 (2, *m*).

C₁₄H₁₂O₈ (308,5) Ber. C 54,54 H 3,90% Gef. C 54,28 H 4,13%

30a (29a) (leichter lösliches Isomer): Smp. 174–176° (Benzol; farblose Kristalle). IR. (KBr): 3000, 1860, 1790, 1730, 1645, 1440, 1290, 1220, 1090, 970, 905, 820, 680 cm⁻¹. UV. (CH₃CN): ε_{220nm} = 5850. MS.: *m/e* 308 (*M*⁺, 31%), 277 (96%), 248 (55%), 220 (30%), 207 (50%), 195 (38%), 176 (72%), 163 (100%), 145 (39%), 118 (35%), 105 (48%), 90 (44%), 77 (43%), 59 (70%). NMR. (CDCl₃): 5,91 (2, *m*); 6,20 (6, *s*); 6,55 (2, *m*); 6,66 (2, *m*).

C₁₄H₁₂O₈ (308,5) Ber. C 54,54 H 3,90% Gef. C 54,35 H 4,08%

Entsprechend werden mit Dideuteriomaleinsäureanhydrid die markierten Addukte **29b (30b)** und **30b (29b)** gewonnen.

29b (30b): IR. (KBr): 3000, 1860, 1790, 1735, 1650, 1440, 1290, 1260, 1235, 1150, 1090, 920, 855, 755, 705 cm⁻¹. MS.: *m/e* 310 (*M*⁺, 22%), 279 (100%), 250 (44%), 209 (41%), 179 (59%),

165 (27%), 151 (27%), 119 (32%), 107 (35%), 92 (43%), 79 (28%), 59 (53%), 44 (30%). NMR. (CDCl₃): 5,91 (2, m); 6,24 (6, s); 6,49 (2, m).

30b (29b): IR. (KBr): 3000, 1860, 1790, 1730, 1645, 1440, 1290, 1220, 1090, 935, 840, 820, 695, 683 cm⁻¹. MS.: *m/e* 310 (M⁺, 31%), 279 (100%), 250 (47%), 222 (17%), 209 (50%), 197 (37%), 178 (67%), 165 (85%), 147 (30%), 120 (34%), 107 (44%), 92 (42%), 79 (32%), 59 (64%). NMR. (CDCl₃): 5,91 (2, m); 6,20 (6, s); 6,55 (2, m).

10,14-Dioxa-pentacyclo[6.3.2.1^{3,8}.0^{9,11}]tetradecadien-(4,12)-tetracarbonsäure-(4,5,12,13)-tetramethylester (**31**). Man erhitzt 0,5 g (2,4 mMol) **4a** mit 0,5 g (2,4 mMol) **6a/7a** 50 Min. in 50 ml siedendem Benzol. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels fügt man 2 ml Methanol hinzu und lässt 24 Std. bei 0° stehen. Danach haben sich 0,8 g (80%) **31** als farblose Kristalle ausgeschieden. Smp. 136° (Methanol). IR. (KBr): 2950, 1740, 1650, 1440, 1290, 1240, 1160, 1070, 1050, 915, 860, 790, 784, 750, 695, 680 cm⁻¹. UV. (Äthanol): λ_{max} = 229 nm (ε = 10600). MS.: *m/e* 420 (M⁺, 8%), 389 (12%), 236 (5%), 207 (100%), 185 (25%), 176 (29%), 163 (17%), 153 (96%), 123 (31%), 105 (16%), 77 (13%), 59 (27%), 44 (25%). NMR. (CDCl₃): 5,02 (2, s); 6,20 (6, s); 6,23 (6, s); 6,30 (2, m); 6,60 (2, m); 7,63 (2, m); vgl. auch Fig. 3 und Tab. 2.

C₂₀H₂₀O₁₀ (420,4) Ber. C 57,14 H 4,76% Gef. C 56,94 H 4,86%

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 44. Mitteilung: H. Prinzbach & M. Thyges, Chem. Ber. 104, 2489 (1971).
- [2] E. Vogel, R. Schubart & W. A. Böll, Angew. Chemie 76, 535 (1964); E. Vogel, W. A. Böll & H. Günther, Tetrahedron Letters 1965, 609; R. M. De Marinis & G. A. Berthold, Chem. Commun. 1971, 810.
- [3] L. A. Paquette in «Nonbenzenoid Aromatics» (J. P. Snyder, Ed.), Vol. I, S. 249, Academic Press, New York and London 1969.
- [4] S. Berger, G. Henes & A. Rieker, Tetrahedron Letters 1971, 1257.
- [5] H. Prinzbach, M. Argüelles & E. Druckrey, Angew. Chem. 78, 1057 (1966).
- [6] a) H. Prinzbach, P. Vogel & W. Auge, Chimia 21, 469 (1967); b) E. Payo, L. Cortés, J. Mantecón, C. Rivas & G. de Pinto, Tetrahedron Letters 1967, 2415; c) H. Prinzbach, Pure Appl. Chemistry 16, 17 (1968); d) P. Deslongchamps & J. Kallos, Canad. J. Chemistry 45, 2235 (1967); e) H. Prinzbach & P. Vogel, Helv. 52, 396 (1969); f) P. Vogel, B. Willhalm & H. Prinzbach, Helv. 52, 584 (1969); g) M. Argüelles, Dissertation, Universität Lausanne, 1970.
- [7] O. Diels & K. Alder, Liebigs Ann. Chem. 490, 236 (1931).
- [8] H. Prinzbach & J. Rivier, Helv. 53, 2201 (1970); dort weitere Literatur.
- [9] H. Prinzbach & D. Stusche, in Vorbereitung.
- [10] H. Suhr in «Anwendungen der kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie», Springer Verlag, 1965, S. 117.
- [11] R. C. Bansal, A. W. McCulloch & A. G. McInnes, Canad. J. Chemistry 47, 2391 (1969).
- [12] H. Prinzbach, J. Rivier & G. Englert, Helv. 53, 2219 (1970).
- [13] M. Joyeux, Dissertation, Universität Lausanne, 1969; G. Kaupf, R. Fuchs, M. Joyeux & H. Prinzbach, in Vorbereitung.
- [14] E. Vogel & H. Günther, Angew. Chem. 79, 429 (1967).
- [15] J. Sauer, Angew. Chemie 78, 233 (1966).
- [16] H. Prinzbach & D. Stusche, Angew. Chem. 82, 836 (1970).
- [17] R. B. Woodward & R. Hoffmann, Angew. Chem. 81, 797 (1969).
- [18] K. Tori, Y. Takano & K. Kitahonoki, Chem. Ber. 97, 2798 (1964); K. Takeda, S. Hagishita, M. Sugiura, K. Kitahonoki, I. Ban, S. Miyazaki & K. Kuriyama, Tetrahedron 26, 1435 (1970).
- [19] H. Prinzbach, M. Argüelles, P. Vogel & W. Eberbach, Angew. Chem. 79, 1103 (1967).
- [20] G. Kaupf & H. Prinzbach, Chem. Ber. 104, 182 (1971), dort weitere Literatur.
- [21] H. Prinzbach & M. Thyges, unveröffentlicht.
- [22] C. D. Smith, J. Amer. chem. Soc. 88, 4273 (1966); W. Eberbach & H. Prinzbach, Chimia 21, 588 (1967).
- [23] W. Eberbach & H. Prinzbach, Chimia 22, 502 (1968); vgl. dazu auch W. Eberbach & H. Prinzbach, Helv. 50, 2490 (1967); W. Eberbach, Chimia 25, 248 (1971).
- [24] H. Prinzbach & P. Vogel, unveröffentlicht.

- [25] R. C. Cookson, J. Henstock & J. Hudec, J. Amer. chem. Soc. 88, 1060 (1966); J. Hudec, Chem. Commun. 1970, 829; R. Hoffmann, E. Heilbronner & R. Gleiter, J. Amer. chem. Soc. 92, 706 (1970); R. Boschi, W. Eberbach, E. Heilbronner, H. Prinzbach & V. Hornung, in Vorbereitung.
- [26] R. C. Cookson, J. Dance & M. Godfrey, Tetrahedron 24, 1529 (1968).
- [27] W. Eberbach & H. Prinzbach, unveröffentlicht.
- [28] Z. B. H. Weithamp & F. Korte, Tetrahedron, Suppl. No. 7, 75 (1966); I. Fleming & D. H. Williams, *ibid.* 23, 2747 (1967); E. B. Whipple & G. R. Evanega, Org. Magn. Res. 2, 1 (1970).
- [29] S. Winstein, P. Carter, F. A. L. Anet & A. J. R. Bourn, J. Amer. chem. Soc. 87, 5247 (1965); K. Tori, K. Aono, K. Kitahonoki, R. Muneyuki, Y. Takano, H. Tanida & T. Tsuji, Tetrahedron Letters 1966, 2921; M. A. Battiste & M. E. Brennan, *ibid.* 1966, 5857; H. Prinzbach & M. Klaus, Angew. Chem. 87, 289 (1971).
- [30] J. J. Wren, J. chem. Soc. 1956, 2208.
- [31] G. Maier, Angew. Chem. 79, 446 (1967).
- [32] H. Prinzbach, M. Klaus & W. Mayer, Angew. Chem. 87, 902 (1969); H. Prinzbach & D. Forster, unveröffentlicht.
- [33] R. L. Russel & F. S. Rowland, J. Amer. chem. Soc. 92, 7508 (1970); dort weitere Literatur.
- [34] M. J. Goldstein & A. H. Gevirtz, Tetrahedron Letters 1965, 4417.
- [35] G. Kaupp & H. Prinzbach, Helv. 52, 956 (1969); G. Kaupp, Angew. Chem. 83, 361 (1971); Chimia 25, 230 (1971).
- [36] H. E. Zimmermann & P. S. Mariano, J. Amer. chem. Soc. 91, 1718 (1969); W. Eberbach, P. Würsch & H. Prinzbach, Helv. 53, 1235 (1970).
- [37] D. R. Arnold & L. A. Karnischky, J. Amer. chem. Soc. 92, 1404 (1970).
- [38] A. M. Trozzolo, W. A. Yager, G. W. Griffin, H. Kristinsson & I. Sarkar, J. Amer. chem. Soc. 89, 3357 (1967); vgl. auch M. Klaus & H. Prinzbach, Angew. Chem. 83, 292 (1971).
- [39] E. E. van Tاملen & D. Carty, J. Amer. chem. Soc. 89, 3922 (1967).
- [40] H. D. Martin, unveröffentlicht.
- [41] A. Kinsky, Staatsarbeit, Universität Freiburg, 1970.
- [42] P. G. Gassmann, Accounts Chem. Res. 4, 128 (1971).
- [43] G. R. Ziegler & G. S. Hammond, J. Amer. chem. Soc. 90, 513 (1968); H. Prinzbach, P. Würsch, P. Vogel, W. Tochtermann & C. Franke, Helv. 51, 911 (1968); G. R. Ziegler, J. Amer. chem. Soc. 91, 446 (1969).
- [44] C. D. Weis, J. org. Chemistry 28, 74 (1963).
- [45] G. Kaupp & H. Prinzbach, Liebigs Ann. Chem. 725, 52 (1969).
- [46] R. B. Turner, P. Goebel, B. J. Mallon, W. von E. Doering, J. F. Coburn, Jr. & M. Pomerantz, J. Amer. chem. Soc. 90, 4315 (1968); P. v. R. Schleyer, J. E. Williams & R. R. Blanchard, *ibid.* 92, 2377 (1970).
- [47] J. Laing, A. W. McCulloch, D. G. Smith & A. G. McInnes, Canad. J. Chemistry 49, 574 (1971).
- [48] H. Prinzbach, R. Fuchs & R. Kitzing, Angew. Chem. 80, 78 (1968); R. Kitzing, R. Fuchs, M. Joyeux & H. Prinzbach, Helv. 51, 888 (1968); G. Kaupp, J. Perreten, R. Leute & H. Prinzbach, Chem. Ber. 103, 2288 (1970).
- [49] H. Prinzbach, M. Joyeux, R. Kitzing & P. Würsch, unveröffentlicht.
- [50] A. A. Frost & R. G. Pearsen in «Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen», S. 45, Verlag Chemie, Weinheim a. d. Bergstr. 1964.
- [51] R. K. Hill & G. R. Newkome, J. org. Chemistry 34, 740 (1969).