

**93. Heterodiamantane und strukturell verwandte Verbindungen. III<sup>1)</sup>.  
 Pentacyclische Diäther der C<sub>11</sub>-Reihe. 5, 13-Dioxapentacyclo-  
 [6.5.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,12</sup>.0<sup>4,9</sup>]tridecan, 4, 13-Dioxapentacyclo [6.4.1.0<sup>2,7</sup>.0<sup>3,10</sup>.0<sup>5,9</sup>]tridecan  
 und 3, 10-Dioxapentacyclo [7.3.1.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,12</sup>.0<sup>6,11</sup>]tridecan**

von Willi Ammann<sup>2)</sup> und Camille Ganter

Laboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule,  
 Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich

(18. II. 81)

**Heterodiamantanes and Structurally Related Compounds. Part III. The Pentacyclic C<sub>11</sub>-Diethers  
 5, 13-Dioxapentacyclo [6.5.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,12</sup>.0<sup>4,9</sup>]tridecane, 4, 13-Dioxapentacyclo [6.4.1.0<sup>2,7</sup>.0<sup>3,10</sup>.0<sup>5,9</sup>]tridecane,  
 and 3, 10-Dioxapentacyclo [7.3.1.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,12</sup>.0<sup>6,11</sup>]tridecane**

*Summary*

In connection with the studies on heterodiamantanes and structurally related compounds the three novel pentacyclic diethers **3-5** were prepared starting from the cyclopentadienone dimer **6**. All four compounds have as common features a central carbocyclic 6-membered ring with four axial alkyl substituents and two oxygen functions in 1,4 position. The required eleventh C-atom was introduced by dichlorocarbene addition either to **6** ( $\rightarrow$ **7**) (*Scheme 2*) or to **29** ( $\rightarrow$ **28**) (*Scheme 4*).

Diether **3** was obtained by reduction of **26** (*Scheme 2*), a suitable precursor prepared either by intramolecular addition (**24** $\rightarrow$ **26**; *Scheme 2*) or substitution (**30** $\rightarrow$ **26**, **31** $\rightarrow$ **26**; *Scheme 4*), as well as by direct substitution (**44** $\rightarrow$ **3**, **42** $\rightarrow$ **3**; *Scheme 5*). Diether **4** was the product of a direct substitution (**39** $\rightarrow$ **4**, **36** $\rightarrow$ **4**; *Scheme 5*). The synthesis of diether **5** was achieved from the addition product **51** (resulting from the alcohols **47** and **48**; *Scheme 6*).

Diether **4** is the thermodynamically least stable of the three diethers **3-5**. It was easily isomerized to **5** on treatment with concentrated sulfuric acid in benzene whereas **3** and **5** remained unchanged under these conditions.

Im Zusammenhang mit unseren Arbeiten über 3,10-Diheterodiamantane und strukturell verwandte pentacyclische Diheteroverbindungen haben wir in der vorangehenden Mitteilung [1] über Herstellung und Eigenschaften der beiden C<sub>10</sub>-Diäther **1** (Gruppe A) und **2** (Gruppe B) berichtet<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Teil II, vgl. [1].

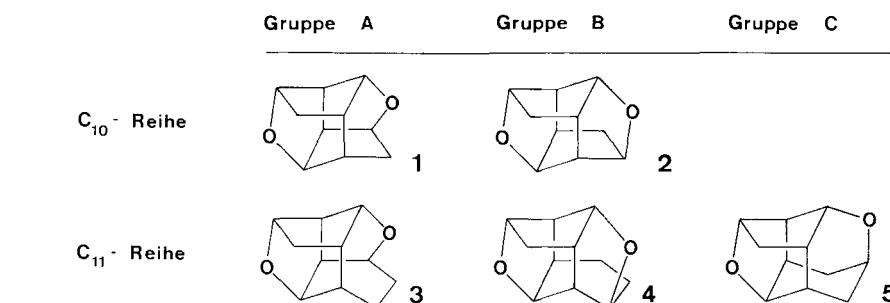
<sup>2)</sup> Aus der Dissertation von W. Ammann, Nr. 6161, ETHZ 1978.

<sup>3)</sup> Vgl. in [1] die ausführliche Einleitung sowie die Erläuterungen zur Einteilung in Diäther der Gruppen A, B, C und D der C<sub>10</sub>-, C<sub>11</sub>- und C<sub>12</sub>-Reihe.

Die vorliegende Mitteilung handelt von den drei pentacyclischen  $C_{11}$ -Diäthern **3** (Gruppe A), **4** (Gruppe B) und **5** (Gruppe C)<sup>3</sup>.

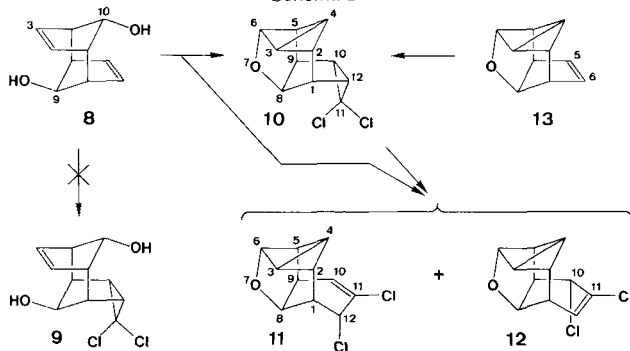
**1. Synthesen.** - Als Ausgangsmaterial für die Herstellung der drei Diäther **3-5** diente wie bei den  $C_{10}$ -Diäthern **1** und **2** [1] das in unserem Laboratorium bereits früher photochemisch hergestellte Cyclopentadienon-Dimere **6** [2] [3]. Das erforderliche elfte C-Atom wurde mittels Dichlorcarben-Addition an **6** eingeführt, wobei der Angriff des Carbens von der sterisch weniger gehinderten *exo*-Seite der Doppelbindung erfolgte. Behandlung von **6** mit Trichloressigsäure-äthylester und Natriummethylat unter wasserfreien Bedingungen (vgl. [4] [5]) war wenig erfolgreich. Diese Variante lieferte höchstens 24% Monocarbenaddukt **7** nebst 65% nicht umgesetztem **6**. Die besten Resultate an **7** wurden durch phasentransferkatalysierte Dichlorcarben-Addition nach *Małosza* (vgl. [6] [7]) erzielt. Nach einer Reaktionsdauer von 16 Std. resultierte das Monocarbenaddukt **7** in einer Ausbeute von 70 bzw. 84% bezüglich Umsatz<sup>4</sup>).

Schema 1

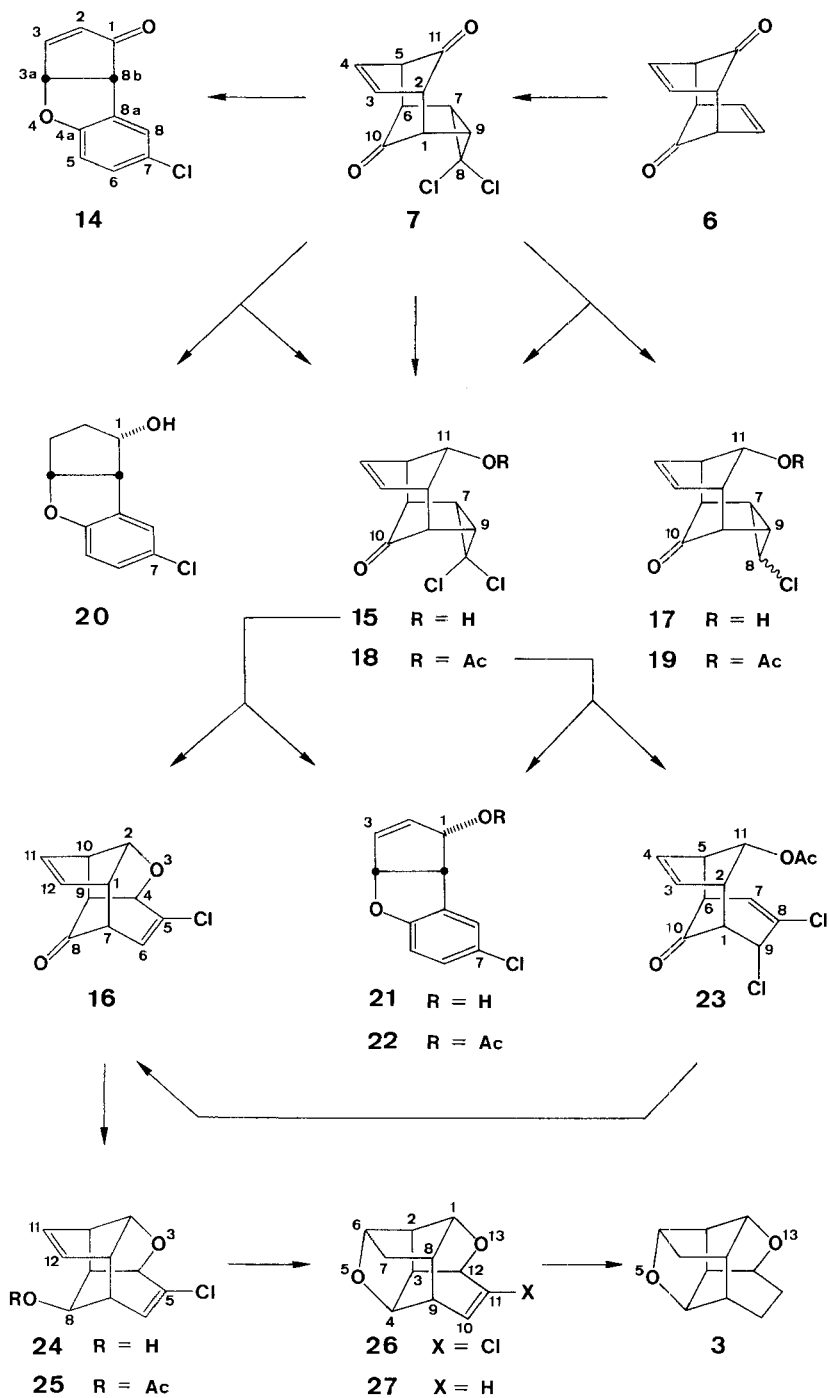


- 4) Eine längere Reaktionsdauer brachte keine Erhöhung der Ausbeuten an **7**. Es erfolgte jedoch Addition von Dichlorcarben auch an die C(3),C(4)-Doppelbindung von **7**.
- 5) Entsprechende Versuche ausgehend von Diol **8** [1] führten nicht zum gewünschten Produkt **9**. Zwar fand auch eine Dichlorcarben-Addition statt, aber gleichzeitig erfolgte eine schon in der  $C_{10}$ -Reihe [1] bei der Säurebehandlung des Diols **8** beobachtete, intramolekulare ( $\rightarrow$ C(3)) Äther-Bildung sowie intramolekulare Substitution an C(10); es wurde in geringen Ausbeuten **10** isoliert nebst einem Gemisch der Dichloride **11** und **12**. Der Äther **10** liess sich zu 86% auch durch Dichlorcarben-Addition an die Dreiringverbindung **13** [1] herstellen, erwies sich aber als thermisch unbeständig. Bereits bei der Destillation (120°/11 Torr) von **10** fand teilweise Umlagerung zu **11** und **12** statt.

Schema 2



Schema 3



Als nächstes wurde versucht, den Dichlorcyclopropanring von **7** zu öffnen. Erhitzen von **7** mit Silberacetat in Essigsäure während 24 Std. bei 90° ergab jedoch Umlagerung zum Aromat **14** (86%), ebenso thermische Behandlung in Benzol (30 Std./Siedetemp.: 80%), in Pyridin (6 Std./110°: 76%) oder in Essigsäure (24 Std./75°: 65% bzgl. Umsatz). Das Addukt **7** war somit in eine Verbindung umzuwandeln, die sich thermolytisch nicht mehr derart leicht aromatisieren liess. Umsetzung mit  $\text{LiAlH}_4$  führte je nach Bedingungen zu verschiedenen Produkten. Mit äquimolekularen Mengen in siedendem Äther wurde zu 94% *endo*-Alkohol **15** erhalten. Der Angriff des Hydrids erfolgt offensichtlich bevorzugt von der sterisch weniger gehinderten *exo*-Seite des Carbonyl-C-Atoms C(11). Eine Reduktion der Ketofunktion an C(10) wurde überhaupt nicht beobachtet; sie ist durch die geminalen Cl-Atome am Cyclopropanring auch von der *exo*-Seite her abgeschirmt. *endo*-Alkohol **15** ist thermisch labil und wurde bereits bei Raumtemperatur langsam in **16** umgewandelt. Reaktion von **7** mit mehr als der dreifach äquimolekularen Menge  $\text{LiAlH}_4$  in siedendem Äther lieferte ein durch Chromatographie auftrennbares Gemisch der *endo*-Alkohole **15** (22%) und **17** (16%) nebst mehreren polaren, nicht weiter untersuchten Komponenten. Die beiden *endo*-Alkohole **15** und **17** wurden zusätzlich als Essigsäureester **18** bzw. **19** charakterisiert. Wurde die Reduktion von **7** in siedendem Tetrahydrofuran unter sukzessiver Zugabe von  $\text{LiAlH}_4$  durchgeführt, so wurden nebst **15** (21%) 54% **16**<sup>6)</sup> und 4% aromatischer Alkohol **20** erhalten.

Gezielte Öffnung des Dichlorcyclopropanrings wurde nun beim *endo*-Alkohol **15** untersucht. Behandlung einerseits in Methanol/2N NaOH (wässrig) 1:1 bei 50°, andererseits in siedender Essigsäure ergab den tetracyclischen Äther **16** in Ausbeuten von 76 bzw. 60%. Im letzteren Fall entstanden auch 22% des Aromaten **21**. Acetylierung desselben führte zum Ester **22**. Thermolyse des aus **15** zugänglichen Esters **18** in siedender Essigsäure lieferte nebst 11% Aromat **22** zu 63% ohne Äther-Ringschluss den tricyclischen Ester **23**. Behandlung von **23** mit Natriumhydrid in Tetrahydrofuran führte durch intramolekularen Äther-Ringschluss zu **16** (90%).

Reduktion von **16** mit  $\text{NaBH}_4$  in Methanol/Wasser 1:1 ergab *endo*-Alkohol **24** (92%). Dieser wurde auch ohne Isolierung von Zwischenstufen direkt aus **7** durch Behandlung mit  $\text{NaBH}_4$  in Methanol/0,2N NaOH (wässrig) 1:1 in einer Ausbeute von 90% erhalten. Die Charakterisierung von **24** erfolgte zusätzlich anhand des entsprechenden Esters **25**.

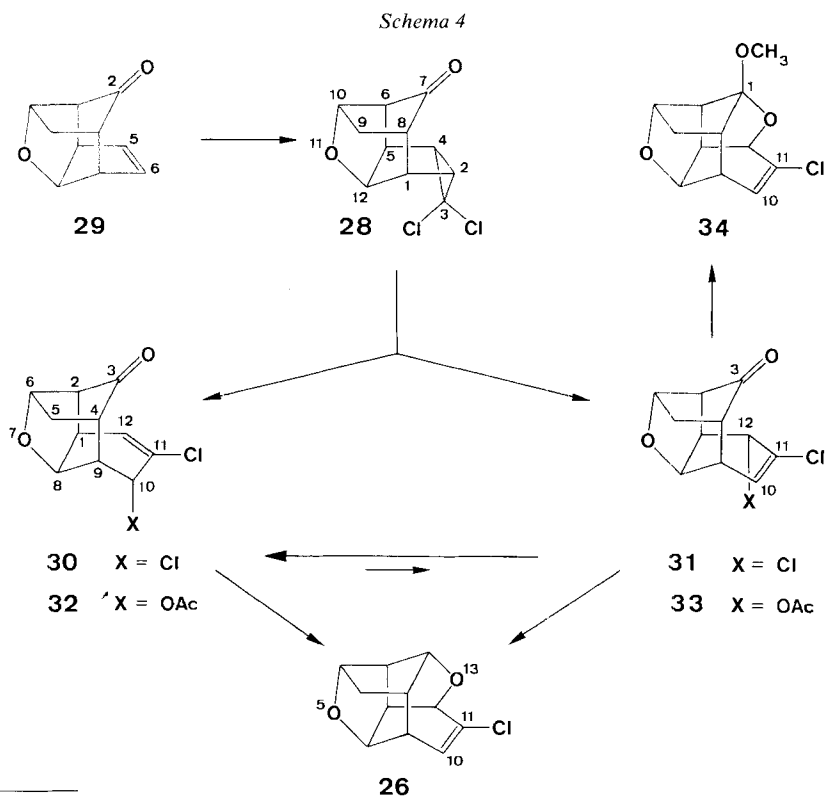
Sowohl säurekatalysierte ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Benzol,  $3\frac{1}{3}$  Std./Raumtemp.) als auch ungewöhnliche basenkatalysierte ( $\text{CH}_3\text{OH}/2\text{N NaOH}$  (wässrig) 1:1, 10 Tage/Raumtemperatur) intramolekulare Cyclisierung<sup>7)</sup> von **24** führte in Ausbeuten von 90 bzw. 80% zum Diäther **26**, einem Derivat des Gruppe-A-Diäthers **3**. Wie schon in der  $\text{C}_{10}$ -Reihe [1] wird somit auch in der  $\text{C}_{11}$ -Reihe die bevorzugte Bildung von Diäthern der Gruppe A beobachtet, was aufgrund von Modellbetrachtungen und den qualitativ abschätzbaren, unterschiedlichen Atomabständen  $\text{C}(8)-\text{O} \dots \text{C}(11) < \text{C}(8)-\text{O} \dots \text{C}(12)$  in **24** zu erwarten ist. Umsetzung von **26** mit hoch aktivem

6) Verbindung **16** ist ein Folgeprodukt von **15** und entstand vermutlich bei der Aufarbeitung.

7) Vgl. auch die von uns zur basenkatalysierten Ätherbildung bereits veröffentlichten Resultate [8].

Magnesium (hergestellt nach *Rieke* [9]) und anschliessende Hydrolyse der intermediären *Grignard*-Verbindung lieferte unter anderem zu 35% bzgl. Umsatz den ungesättigten Diäther **27**. Die Dechlorierung von **26** zu **27** wurde auch zu 33% mit Lithium in Tetrahydrofuran und wenig *t*-Butylalkohol (vgl. [10]) erreicht, wobei noch mehrere nicht identifizierte Produkte gebildet wurden. Den gesättigten, unsubstituierten Gruppe-A-Diäther **3** lieferte schliesslich sowohl katalytische Hydrierung von **27** mit Pd/C in Essigester (88% Ausbeute) als auch Behandlung von **26** mit Wasserstoff und Pd/C in Essigester unter Zusatz von ca. 1% Äthylendiamin (86% Ausbeute). Die Zugabe des letzteren diente der Vermeidung möglicher Isomerisierungen des Diäthergerüsts.

Ein anderer Zugang zum Gruppe-A-Diäther **3** sowie auch zu den zwei weiteren C<sub>11</sub>-Diäthern **4** (Gruppe B) und **5** (Gruppe C) wurde ausgehend von **28** erreicht, welches zu 91% durch phasentransfer-katalysierte Dichlorcarben-Addition [6] [7] an das Keton **29**<sup>8)</sup> erhalten wurde. Der nachfolgend beschriebene Syntheseweg bietet den Vorteil, dass keine unerwünschten Umlagerungen zu aromatischen Verbindungen stattfinden können. Erhitzen von **28** im geschlossenen Glasrohr auf 170° lieferte ein durch Chromatographie nur schwer trennbares Gemisch (97%) von **30** und **31**. Thermolysen von **28** in Chlorbenzol (3 Tage Kochen: 93% Ausbeute), in



<sup>8)</sup> Zur Herstellung von **29** aus **6**, vgl. [1].

2-Methoxyäthanol (3 Std. Kochen: 83%) oder in Essigsäure (40 Std. Kochen: 81%) lieferten Gemische unterschiedlicher Zusammensetzung von **30** und **31**. Erhitzen der Dichloride **30** und **31** je einzeln in Chlorbenzol bewirkte in beiden Fällen eine Isomerisierung  $30 \rightleftharpoons 31$ , wobei das Gleichgewicht stark auf der Seite von **30** liegt (vgl. *Tab.*). Bei der oben erwähnten Thermolyse von **28** in Essigsäure wurden zusätzlich die beiden Ester **32** und **33** (zusammen 11%) gebildet. Ein Gemisch **32/33** von ca. 1,5:1 in 88proz. Ausbeute wurde durch Behandlung von **28** mit Silberacetat und Essigsäure im geschlossenen Glasrohr während 2 Std. bei 200° erhalten. Schliesslich resultierte ein (1:2)-Gemisch von **32** und **33** bei Behandlung eines (2:1)-Gemischs der Dichloride **30** und **31** mit Silberacetat in siedender Essigsäure während 6 Std. Dies bedeutet, dass die Substitution des allylischen Chloratoms *via* einen Angriff des Acetat-anions an der Doppelbindung (von der sterisch weniger gehinderten *exo*-Seite) und nicht direkt am allylischen Zentrum erfolgte. Die Ester **32** und **33** liessen sich durch fraktionierte Kristallisation trennen. Der bereits aus **24** entstandene, ungesättigte Gruppe-A-Diäther **26** (*Schema 3*) wurde bei Umsetzung eines Gemischs von **30** und **31** (ca. 1,2:1) oder von **30** allein mit NaBH<sub>4</sub> in Tetrahydrofuran/Wasser erhalten. Mit Methanol als Lösungsmittel resultierte aus **30/31** zusätzlich das Acetal **34**. Bei der in der Folge durchgeführten Behandlung von reinem **30** und reinem **31** mit leicht saurem, siedendem Methanol wurde **30** nach 18 Tagen unverändert zurückerhalten, während aus **31** bereits nach 10 Tagen zu 51% Acetal **34** gewonnen wurde. Bei letzteren Umsetzungen von **30** und **31** wurden somit *via* intramolekularer Äther-Bildung und Substitution des allylischen Cl-Atoms nur Diäther der Gruppe A (**26** bzw. **34**) gebildet, was analog zur Cyclisierung **24** → **26** (*Schema 3*) aufgrund der qualitativ abschätzbaren, unterschiedlichen Atomabstände zwischen den an C(3) *endo*-ständigen O-Atomen der intermediär gebildeten *endo*-Alkohole oder Alkoholate bzw. der intermediären Halbacetale und den C-Atomen C(10), C(11) und C(12) zu erwarten war.

Zur Herstellung der beiden Diäther **4** (Gruppe B) und **5** (Gruppe C) wurde wie folgt vorgegangen: Während die Behandlung des Dichlorids **30** mit Wasserstoff und Pd/CaCO<sub>3</sub> in Methanol zu 99% zum gesättigten Keton **35** führte, resultierten aus dem Ester **32** unter ähnlichen Bedingungen (jedoch in CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O 6:1) nur noch 26% **35**, dafür zu 70% der gewünschte Ester **36**. Noch günstiger verlief unter ähnlichen Bedingungen (in CH<sub>3</sub>OH) die Umsetzung des durch Verseifung von **32** erhaltenen Alkohols **37**: das gesättigte Hydroxyketon **38** bildete sich zu 94%, **35** nur noch zu 5%. Der Gruppe-B-Diäther **4** wurde schliesslich entweder zu 98% durch Behandlung des aus **38** hergestellten *p*-Toluolsulfonsäureesters **39** mit Lithiumaluminiumhydrid in Äther oder durch Umsetzung des Essigsäureesters

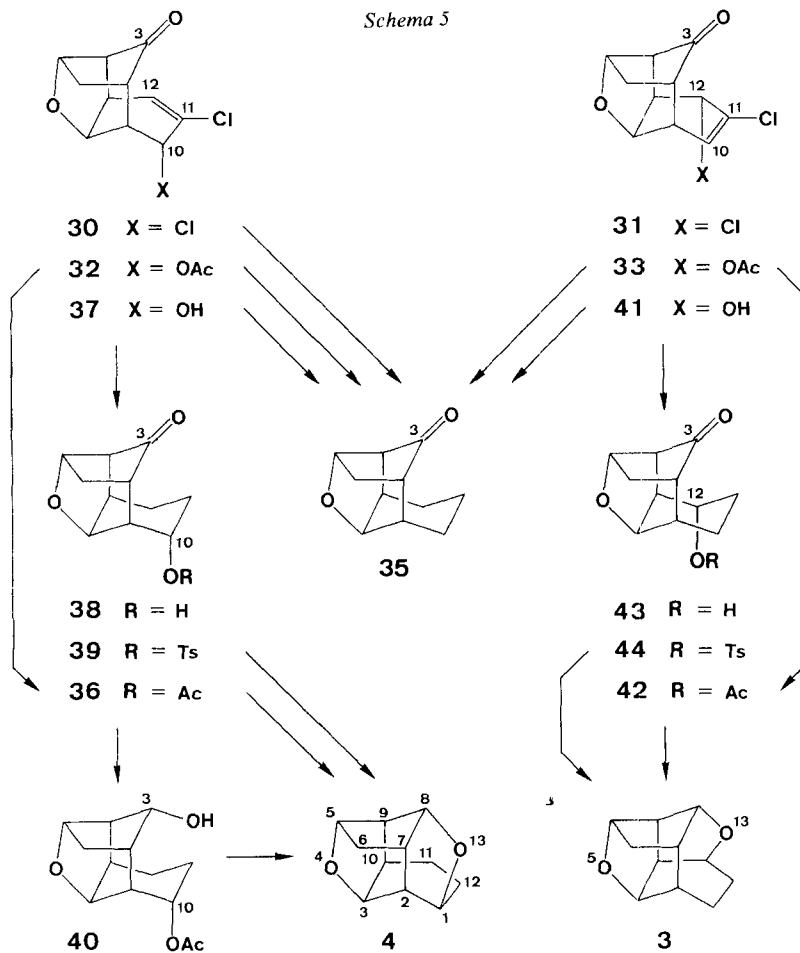
Tabelle. Thermolyse der Dichloride **30** und **31** in Chlorbenzol

Ausgangsmaterial	Isomerenverhältnisse <sup>a)</sup> <b>30/31</b> nach			
	4 Tagen	8 Tagen	20 Tagen	31 Tagen
<b>30</b>	1:0	10:1	-	-
<b>31</b>	1:3	1:1	3:1	3,5:1

<sup>a)</sup> Bestimmung mittels <sup>1</sup>H-NMR.-Spektroskopie.

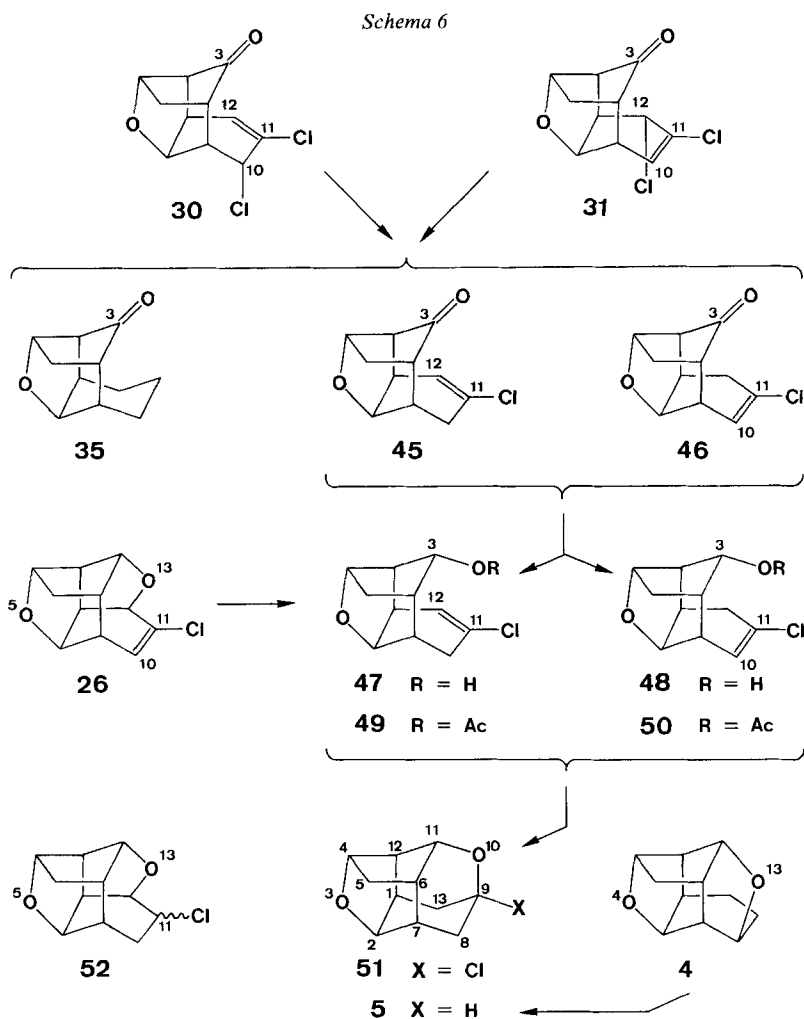
**36** mit  $\text{LiAlH}_4$  in Tetrahydrofuran und anschliessende Behandlung des Zwischenprodukts mit *p*-Toluolsulfonsäure in Benzol in 91proz. Ausbeute erhalten. Bei Verwendung von Äther anstelle von Tetrahydrofuran bei der Reduktion von **36** bildete sich unter anderem zu 33% der Hydroxyester **40**, welcher erst nach Verseifung und anschliessender Behandlung mit *p*-Toluolsulfonsäure in Benzol in den Gruppe-B-Diäther **4** (90%) umgewandelt wurde.

In Analogie zur Herstellung von **4** aus **30** wurde der schon auf anderem Wege (via **26**, *vide supra*) hergestellte Gruppe-A-Diäther **3** ausgehend von **33** erhalten (s. *Schema 5*): Behandlung von Ester **33** und des entsprechenden Alkohols **41** je mit Wasserstoff und  $\text{Pd}/\text{CaCO}_3$  in Methanol/Wasser 6:1 bzw. in Methanol lieferte zu 80% Ester **42** bzw. zu 85% Alkohol **43** nebst je 8% gesättigtem Keton **35**. Gruppe-A-Diäther **3** wurde schliesslich durch Umsetzung des aus **43** hergestellten *p*-Toluolsulfonsäureesters **44** bzw. des Essigsäureesters **42** mit  $\text{LiAlH}_4$  in Äther und



im Falle von **42** durch anschliessende saure Hydrolyse in Ausbeuten von 94 bzw. 81% erhalten.

Der Gruppe-C-Diäther **5** wurde aus den Dichloriden **30** und **31** gemäss *Schema 6* hergestellt. Nach Behandlung eines Gemischs von **30** und **31** oder von **30** allein mit Wasserstoff und Pd/C in Essigester resultierte in beiden Fällen unter Isomerisierung der Doppelbindung ein Gemisch (61 bzw. 55%) von **45** und **46** nebst nicht umgesetztem **30** (27 bzw. 33%) sowie gesättigtem Keton **35** (10 bzw. 4%). Reduktion des abgetrennten Gemischs **45/46** mit NaBH<sub>4</sub> in Methanol/Wasser lieferte ein Gemisch der *endo*-Alkohole **47** und **48**, welches nicht sehr beständig war und deshalb direkt acetyliert ( $\rightarrow$  **49** und **50**, 84%) oder durch Behandlung mit *p*-Toluolsulfonsäure in Benzol zum Chlor-diäther **51** (86%) cyclisiert wurde. Ein





Zugang zum *endo*-Alkohol **47** (47%) als alleinigem Produkt ergab sich durch Umsetzung des ungesättigten Gruppe-A-Diäthers **26** mit  $\text{LiAlH}_4$  in Tetrahydrofuran (Allylätherspaltung). Acetylierung von **47** führte zu **49**. Der unsubstituierte Diäther **5** entstand durch Dechlorierung von **51** entweder zu 93% mit Lithium in Tetrahydrofuran und wenig *t*-Butylalkohol (vgl. [10]) oder zu 62% bzgl. Umsatz mit Natriumhydrid in Tetrahydrofuran und wenig Methanol.

Diäther **5** wurde auch durch säurekatalysierte Isomerisierung (konz. Schwefelsäure/Benzol 1:10, 1 Std./Raumtemperatur) des Gruppe-B-Diäthers **4** in praktisch quantitativer Ausbeute erhalten, während sowohl **5** als auch **3** selbst unter energiereicherer Säurebehandlung unverändert blieben<sup>9)</sup>.

**2. Diskussion.** - 2.1. *Chlor- und Dichlor-cyclopropylverbindungen und deren Thermolysen.* Wie zu erwarten, lassen sich die Dichlorcyclopropanringe von **7**, **15** und **18** (*Schema 3*) sowie **10** (*Schema 2*) und **28** (*Schema 4*) thermisch in einer nach Woodward & Hoffmann [11] erlaubten Synchronreaktion öffnen. Wegen der Überbrückung des Dreirings kann die disrotatorische Öffnung nur auf die *endo*-Seite hin erfolgen, und dies erfordert gleichzeitig eine Abspaltung des *syn*-ständigen Cl-Atoms. Im Gegensatz zu obigen Dichlor- zeigen die beiden Monochlor-cyclopropylverbindungen **17** und **19** (*Schema 3*) keine Tendenz zur thermischen Dreiringöffnung. Dieses Verhalten lässt auf *anti*-Ständigkeit des Cl-Atoms bezüglich der Überbrückung schliessen<sup>10)</sup>.

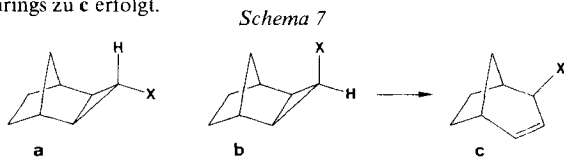
In den <sup>1</sup>H-NMR.-Spektren von **17** und **19** erscheint das zum Cl-Atom geminale H-C(8) bei ca. 2.7 ppm als Triplett mit  $J(7endo,8)=J(8,9endo)=2$  Hz. Die Grössen der Kopplungskonstanten entsprechen eher einer *trans*- als einer *cis*-Kopplung am Dreiring, was wiederum auf *anti*-Ständigkeit des Cl-Atoms an C(8) bezüglich der beiden Alkylsubstituenten am Dreiring hinweist. Ein eindeutiger Beweis der Konfiguration an C(8) kann jedoch nicht gegeben werden.

Die bereits erwähnte thermische Öffnung der Dichlorcyclopropylverbindungen führt zu Allylkationen, welche verschiedene Folgereaktionen eingehen (Reaktionswege a, b und c) können.

*Weg a:* Die Addition eines externen Nucleophils ans Allylkation erfolgt immer von der sterisch weniger gehinderten *exo*-Seite, wobei entweder das vorgängig abgespaltene Chlorid-Ion ( $\rightarrow$  **11**, **12**, **23**, **30**, **31**) oder in Konkurrenz dazu ein anderes Nucleophil des Reaktionsgemischs angelagert wird ( $\rightarrow$  **32**, **33**). Die Addi-

<sup>9)</sup> Unter folgenden Bedingungen blieb auch **4** unverändert: a) Thermisch: 2 Std., 200°. b) Basisch: *t*-BuOK, *t*-BuOH, 20 Std., 60°; 50proz. wässrige NaOH-Lösung/CH<sub>3</sub>OH 1:1, 20 Std., 60°; NaH, DMSO, 20 Std., 60°. c) Sauer: CHCl<sub>3</sub> mit HCl-Gas gesättigt, 20 Std., 50°; BF<sub>3</sub>·(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O (ca. 45proz.), 20 Std., 50°; *p*-TsOH, Benzol, 18 Std., Siedetemp.; 2N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (wässrig)/Dioxan 1:1, 20 Std., Raumtemperatur. Sämtliche Isomerisierungsversuche mit **3-5** wurden von Herrn G. M. Ramos Tombo (Wintersemester 1977/78) ausgeführt.

<sup>10)</sup> Analoge Beobachtungen machten Jefford *et al.* [12] bei *exo*-Halocarben-Addukten von Norbornen. Das *exo-anti*-Addukt **a** zeigt eine beachtliche Stabilität, während beim *exo-syn*-Addukt **b** spontane Öffnung des Dreirings zu **c** erfolgt.



tion kann wahlweise an einer der beiden Akzeptorstellen des Allylkations stattfinden. Dies hat zur Folge, dass aus dem achiralen spiegelsymmetrischen **18** das Racemat **23** (Schema 3) entsteht und aus den racemischen Reaktanten **10** bzw. **28** je zwei konstitutionsisomere Racemate **11** und **12** (Schema 2) bzw. **30** und **31** oder **32** und **33** (Schema 4) gebildet werden.

*Weg b:* Interne, nahe an den Akzeptorstellen des Allylkations gelegene Nucleophile werden bevorzugt gegenüber externen Nucleophilen addiert. Im Falle des achiralen Alkohols **15** greift die an C(11) *endo*-ständige Hydroxygruppe das Allylkation von der *endo*-Seite her an, und es entsteht der racemische Allyläther **16** (Schema 2).

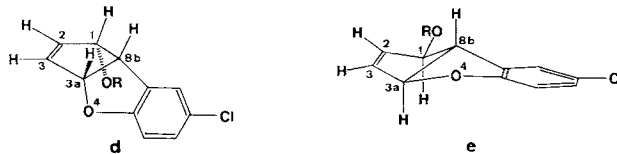
*Weg c:* Umlagerungen zu aromatischen Thermolyseprodukten können unter Spaltung einer zentralen (C,C)-Bindung, intramolekularer Äther-Bildung und Aromatisierung des Sechsrings stattfinden, falls eine Ketogruppe im gleichen Sechsring wie das Allylkation liegt. Aufgrund der mechanistischen Betrachtungen ist im Produkt für die beiden Fünfringe eine *cis*-Verknüpfung und für die Substituenten an C(1) eine *endo*-Orientierung zu erwarten: **7** → **14**, **15** → **21** und **18** → **22** (Schema 3).

Die Struktur der aromatischen Thermolyseprodukte **14** und **20-22** lässt sich mit Hilfe spektroskopischer Untersuchungen ableiten.

In den IR.-Spektren werden neben intensiven aromatischen Gerüstschwingungen (1470-1480 cm<sup>-1</sup>) und aromatischen olefinischen (C-H)-Schwingungen (für **14** bei 3065, für **22** bei 3080 cm<sup>-1</sup>, in CCl<sub>4</sub>) für das  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Fünfringketon **14** eine intensive Bande bei 1734 cm<sup>-1</sup> und für die Alkohole **20** und **21** (O-H)-Streckschwingungen bei 3585 bzw. 3580 cm<sup>-1</sup> beobachtet. Diese niedrigen (O-H)-Frequenzen deuten jeweils auf eine intramolekulare Wechselwirkung hin, was sich nur mit *endo*-Konfiguration der Hydroxygruppe an C(1) vereinbaren lässt (vgl. auch Diskussion der <sup>1</sup>H-NMR.-Daten).

Aus den <sup>1</sup>H-NMR.-Spektren lässt sich die Anordnung der Substituenten am aromatischen Ring ableiten: H-C(5) (Dublett bei 6,6-6,8 ppm) ist nur mit dem *o*-ständigen H-C(6) ( $J(5,6) = 8,5$  Hz) gekoppelt, wobei das Signal für H-C(6) seinerseits durch die weitreichende Kopplung mit dem *m*-ständigen H-C(8) ( $J(6,8) = 2$  Hz) weiter aufgespalten wird (H-C(8) und H-C(6) bei 7,05-7,3 ppm). H-C(8) zeigt zusätzlich eine kleine Kopplung mit dem nicht aromatischen H-C(8b) ( $J(8,8b) < 1$ ). Bei **20-22** wird für H-C(8b) (3,8-4,4 ppm) immer ein Triplet mit den Kopplungskonstanten  $J(1,8b) = J(3a,8b) = 8$  Hz gefunden, was sich entweder mit der bereits vom Mechanismus abgeleiteten *cis*-Verknüpfung der beiden Fünfringe und der *endo*-Orientierung des Substituenten an C(1) (vgl. **d**) oder mit einer *trans*-Verknüpfung und einer *exo*-Orientierung des Substituenten an C(1) (vgl. **e**) vereinbaren lässt. Bei **14** wird für H-C(8b) ein Dublett (3,94 ppm) mit  $J(3a,8b) = 7$  Hz beobachtet. Die beiden Isomeren **d** und **e** können bei **14** anhand der Kopplungen von H-C(3a) (5,78 ppm) mit den olefinischen H-Kernen (H-C(2): 6,29 ppm; H-C(3): 7,53 ppm) unterschieden werden. Bei **d** bildet H-C(3a) mit H-C(3) einen Diederwinkel von ca. 45°. Es wird deshalb eine vicinale Kopplungskonstante  $J(3,3a)$  von ca. 3 Hz und eine äusserst kleine allylische Kopplungskonstante<sup>11)</sup>

Schema 8



<sup>11)</sup> Eine Beschreibung der Winkelabhängigkeit von weitreichenden Kopplungen über vier Bindungen wird von Barfield [13] sowohl für gesättigte als auch ungesättigte Systeme gegeben.

$J(2,3a)$  erwartet. Bei **e** steht H-C(3a) senkrecht zur Ebene der Doppelbindung, weshalb eine äusserst kleine vicinale Kopplung  $J(3,3a)$  und eine relativ grosse allylische Kopplung<sup>11)</sup>  $J(2,3a)$  bis zu 3 Hz zu erwarten ist. Mit Hilfe von Spin-Spin-Entkopplungsexperimenten wurde eine vicinale Kopplung  $J(3,3a)=2$  Hz und eine allylische Kopplung  $J(2,3a)<1$  Hz ermittelt, was eindeutig für die Variante **d**, *cis*-Verknüpfung der Fünfringe, spricht. Auch bei **21** und **22** wurden ähnliche Kopplungen für H-C(3a) mit den olefinischen H-Kernen gemessen. Die Konstante der Kopplung zwischen den beiden olefinischen H-Kernen  $J(2,3)$  beträgt 6 Hz und ist am besten bei **14** sowie auch bei **21** sichtbar.

In **21** wird eine grosse vicinale Kopplungskonstante von 11,5 Hz zwischen Hydroxyl-H-Kern und Hexo-C(1) beobachtet. Daraus lässt sich eine periplanare Anordnung der beiden H-Atome ableiten. Eine Erklärung gibt **d** (R=H), wo eine Fixierung der beiden H-Atome in antiperiplanarer Konformation durch Wasserstoffbrückenbildung des Alkohol-H-Atoms zum O(4) oder zur Doppelbindung möglich ist (vgl. auch Diskussion der IR-Daten). Bei **e** gibt es keine offensichtlichen Gründe für eine gehinderte Rotation um die C(1),O-Bindung.

2.2. *Monoäther vom Typ 7-Oxatetracyclo [6.4.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>4,9</sup>]dodecan (30-33, 35-50)*. Charakteristisches Merkmal dieser Verbindungen sind die in den <sup>1</sup>H-NMR.-Spektren zu findenden *AB*-Systeme für 2 H-C(5)<sup>12)</sup>, welche analog zu jenen der tetracyclischen Monoäther der C<sub>10</sub>-Reihe [1] sind.

Die geminalen Kopplungskonstanten  $J(\textit{Sendo}, \textit{Sexo})$  betragen 12-13 Hz. *Hendo*-C(5) erscheint als nicht weiter aufgespaltenes Dublett im Bereich von 1,8-2,3 ppm, leicht entschirmt durch das nahe Äther-O-Atom O(7). *Hexo*-C(5) (1,6-1,9 ppm) hingegen zeigt stets zusätzliche Aufspaltungen durch die vicinalen Kopplungskonstanten  $J(4, \textit{Sexo})$  und  $J(\textit{Sexo}, 6)$  von je 3,5-4 Hz, wobei in jenen Fällen, da C(3) ein Carbonyl-C-Atom ist (**30-33, 35-39, 41-46**), noch eine weitreichende Kopplung mit  $J(\textit{Sexo}, 8) \leq 1$  Hz beobachtet wird.

Eine Unterscheidung der 10*exo*-substituierten, C(11), C(12)-ungesättigten Verbindungen **30, 32** und **37** von den konstitutionsisomeren 12*exo*-substituierten C(10), C(11)-ungesättigten **31, 33** und **41** sowie der gesättigten 10*exo*-substituierten Verbindungen **36, 38** und **39** von den konstitutionsisomeren gesättigten 12*exo*-substituierten **42-44** gelang in mehreren Fällen anhand geeigneter <sup>1</sup>H-NMR.-Doppelresonanzexperimenten, wobei die Signale der Brückenkopf-H-Atome H-C(1), H-C(2), H-C(4) und H-C(9) von zentraler Bedeutung sind. Bei diesen Untersuchungen wurden in einigen Fällen zudem weitreichende Kopplungen zwischen H-C(1) und H-C(9), H-C(2) und H-C(4) sowie H-C(4) und H-C(6) mit *J*-Werten von 2-3 Hz nachgewiesen, was die starren strukturellen Verhältnisse in diesen Molekeln veranschaulicht.

2.3. *Pentacyclische Diäther*<sup>13)</sup>. Zur Gruppe A gehören **3, 26, 27** (*Schema 3*) und **34** (*Schema 4*) zur Gruppe B **4** (*Schema 5*) und zur Gruppe C **5** und **51** (*Schema 6*). Die Einteilung der Diäther in verschiedene Gruppen gemäss *Schema 1* ergibt sich nicht nur aus den in der Einleitung der Mitteilung über die C<sub>10</sub>-Reihe<sup>3)</sup> dargelegten Gründen, sondern auch infolge der unterschiedlichen Synthesemöglichkeiten und Eigenschaften der Diäther, was im folgenden diskutiert wird. Die intramolekularen Äther-Bildungen gelingen entweder durch intramolekulare Additions- oder Substitutionsreaktionen.

<sup>12)</sup> Bei den gesättigten Vertretern **35, 36, 38-40** und **42-44** sind die Signale für 2 H-C(5) zum Teil von andern Signalen überlagert.

<sup>13)</sup> Bei pentacyclischen Diäthern werden Substituenten, die in Richtung des Äther-O-Atoms orientiert sind, mit *endo* und jene, die weggerichtet sind, mit *exo* bezeichnet.

Bei elektrophil induzierten, intramolekularen Additionen an eine Doppelbindung gibt es *a priori* zwei mögliche Cyclisierungsprodukte, wobei folgende Faktoren die Bildung des einen gegenüber dem andern begünstigen können: Das eintretende interne Nucleophil liegt räumlich näher bei einer der beiden formal gleichwertigen Akzeptorstellen und/oder eine der beiden Akzeptorstellen ist durch elektronenabziehende Substituenten aktiviert. Bei Behandlung von **24** mit Säure ist es der räumliche Faktor, welcher die ausschliessliche Bildung des ungesättigten Gruppe-A-Diäthers **26** beeinflusst. Aus dem gleichen Grunde wird auch beim basenkatalysierten Äther-Ringschluss von **24** (vgl. [8]) nur **26** erhalten (*Schema 3*). Bei der Cyclisierung von **48** wird sowohl aufgrund des räumlichen als auch des elektronischen Faktors die Bildung des der Gruppe C angehörenden Chlor-diäthers **51** erwartet, während aus analogen Überlegungen beim konstitutionsisomeren Alkohol **47** einerseits der Chlor-diäther **52** der Gruppe A (räumlicher Faktor) und andererseits Chlor-diäther **51** der Gruppe C (induktiver Faktor) als Produkte zu erwarten sind. Experimentell wurde aus einem (1,2:1)-Gemisch der konstitutionsisomeren Alkohole **47/48** zu 86% Chlor-diäther **51** der Gruppe C erhalten, während kein Chlor-diäther **52** der Gruppe A nachgewiesen werden konnte (*Schema 6*).

Bei der Äther-Bildung durch intramolekulare Substitution sind zwei Fälle zu unterscheiden: a) Es liegt eine in allylischer Stellung stehende Abgangsgruppe vor. Dies bedeutet, dass der Angriff des Nucleophils entweder an der Doppelbindung oder direkt am allylischen Zentrum erfolgen kann. Das Nucleophil greift dabei immer an der ihm näher gelegenen Akzeptorstelle an, was ausschliesslich zu ungesättigten Gruppe-A-Diäthern führt: **30** → **26** (Angriff an der Doppelbindung), **31** → **26** und **31** → **34** (Angriff am allylischen Zentrum; *Schema 4*).

b) Die Abgangsgruppe liegt nicht in allylischer Stellung. Die intramolekulare Substitution führt zu einem einzigen möglichen Produkt, wie beispielsweise zu dem meist gespannten Diäther der C<sub>11</sub>-Reihe, dem Gruppe-B-Diäther **4**. Ausgehend vom *p*-Toluolsulfonsäure-oxoester **39** erfolgt bei der Behandlung mit LiAlH<sub>4</sub> vermutlich direkte Substitution der *exo*-ständigen Tosyloxygruppe durch das Sauerstoffatom des intermediären Alkoholats, während ausgehend von Essigsäure-oxoalkylester **36** zunächst ein entsprechendes Diol gebildet wird und anschliessend säurekatalysierte, intramolekulare Substitution der *exo*-ständigen Hydroxylgruppe stattfindet (*Schema 5*). In analoger Weise kann auch Gruppe-A-Diäther **3** einerseits direkt aus *p*-Toluolsulfonsäure-oxoalkylester **44** und andererseits aus Essigsäure-oxoester **42** *via* ein entsprechendes Diol und anschliessende Säurekatalyse erhalten werden (*Schema 5*).

Von den drei gesättigten, unsubstituierten C<sub>11</sub>-Diäthern **3-5** stellt **4** (Gruppe B) aufgrund von Modellbetrachtungen den gespanntesten Vertreter sowie aufgrund der Ergebnisse der intramolekularen Ätherbildung durch Additions- und Substitutionsreaktionen das thermodynamisch ungünstigste Isomere dar. In Übereinstimmung mit obigen Betrachtungen steht die praktisch quantitative Isomerisierung von **4** (Gruppe B) zu **5** (Gruppe C)<sup>14</sup> bei Behandlung in konz. Schwefelsäure/Benzol 1:10 (1 Std., Raumtemp.). Diäther **5** lässt sich selbst unter energischerer Säurebehandlung (20 Std. bei Siedetemp.) nicht weiter zu **3** (Gruppe A) iso-

<sup>14</sup>) Vgl. eine analoge Isomerisierung von **2** (Gruppe B) zu **1** (Gruppe A) in der C<sub>10</sub>-Reihe [1].

merisieren, ebensowenig wie **3** zu **5**. Demzufolge scheinen die letzteren beiden ähnliche thermodynamische Stabilität zu besitzen.

Gemeinsames Charakteristikum der pentacyclischen Diäther in den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ist wie bei den pentacyclischen  $\text{C}_{10}$ -Diäthern ([1]: Kap. 3.3) und den gesättigten sowie ungesättigten tetracyclischen Monoäthern sowohl der  $\text{C}_{10}$ -Reihe ([1]: Kap. 3.2) als auch der  $\text{C}_{11}$ -Reihe (Kap. 2.2) das  $AB$ -System der zum Fünfring gehörenden Methylengruppe  $2\text{H-C}(7)$  (Gruppe A),  $2\text{H-C}(6)$  (Gruppe B) bzw.  $2\text{H-C}(5)$  (Gruppe C), welches trotz teilweiser Überlagerung von Signalen anderer H-Kerne immer gut erkennbar ist. Der *Hexo*-Kern erscheint als Dublett  $\times$  Triplett mit einer geminalen Kopplung von 11–12,5 Hz und zwei vicinalen Kopplungen von 3–4 Hz sowie im Falle der gesättigten, unsubstituierten Diäther **3** (Gruppe A) und **4** (Gruppe B) zusätzlich mit einer weitreichenden Kopplung  $J(4,7_{\text{exo}})$  bzw.  $J(3,6_{\text{exo}}) \leq 1$  Hz. Bei den Gruppe-C-Diäthern **5** und **51** wird ebenfalls eine zusätzliche Kopplung  $\leq 1$  Hz beobachtet, welche vermutlich einer weitreichenden Kopplung  $J(2,5_{\text{exo}})$  entspricht, jedoch nicht bewiesen werden konnte. Der Absorptionsbereich des *Hexo*-Kerns liegt bei 1,35–1,55 ppm ausser beim Acetal **34**, bei welchem *Hexo*-C(7) durch die Methoxygruppe entschirmt wird und bei 2,02 ppm erscheint. Das *Hendo* erscheint bei allen pentacyclischen  $\text{C}_{11}$ -Diäthern als nicht weiter aufgespaltenes Dublett im Bereich von 1,7–2,0 ppm.

Die Diäther der Gruppe A unterscheiden sich von jenen der Gruppen B und C durch die  $^1\text{H-NMR}$ -Signale für die beiden an je zwei Tetrahydrofuranringen sitzenden H-Kerne H-C(2) und H-C(3), für welche eine Entschirmung in den Bereich von 2,9–3,35 ppm (ungesättigte: **26**, **27**, **34**) bzw. 2,7–3,2 ppm (gesättigtes **3**) beobachtet wird. Die H-Kerne an C(8) und C(9) absorbieren im Falle der ungesättigten Gruppe-A-Diäther bei 1,95–2,1 und 2,4–2,65 ppm und im Falle des gesättigten Gruppe-A-Diäthers **3** bei 1,2–2,2 ppm zusammen mit  $2\text{H-C}(10)$  und  $2\text{H-C}(11)$ .

Dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung und der Ciba-Geigy AG, Basel, danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

### Experimenteller Teil

*Allgemeine Bemerkungen.* Vgl. [1] sowie folgende Ergänzungen: *Aufarbeiten* bedeutet (falls nicht näher beschrieben) Aufnehmen des Gemischs in einem organischen Lösungsmittel, Waschen der organischen Phase mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung bis zum Neutralpunkt, Trocknen über wasserfreiem  $\text{MgSO}_4$  und Eindampfen im Rotationsverdampfer. – *UV-Spektren* in  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (falls nicht anders erwähnt). – *IR-Spektren* in  $\text{CHCl}_3$  (falls nicht anders erwähnt). –  *$^1\text{H-NMR}$ - und  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren* in  $\text{CDCl}_3$  (falls nicht anders erwähnt). Aufnahmebedingungen (Probenzuführung/Temp. des Einlaßsystems) bei *Massenspektren* (MS.): A: RMU-6M (indirekt/200°); B: RMU-6M (direkt/Temp. angebe); C: RMU-6D (indirekt/200°); D: RMU-6D (indirekt/Temp. angebe).

*Herstellung von anti $^{10,11}$ ,syn $^{8,10}$ -8,8-Dichlortetracyclo[4.3.1.1 $^{2,5}$ .0 $^{7,9}$ ]undec-3-en-10,11-dion (7).*

a) *Phasentransfer-katalysierte Dichlorcarbenaddition an Dien 6.* Zum Gemisch von 275 mg (1,72 mmol) **6** [2] [3], 34 mg (0,15 mmol) Triäthylbenzylammoniumchlorid, 1,8 ml Benzol und 17,2 g 50proz. wässriger NaOH-Lösung wurde bei RT. innert 90 Min. 4,8 ml (60 mmol)  $\text{CHCl}_3^{15}$  getropft. Nach 16 Std. kräftigem Rühren wurde das Gemisch mit 20 ml  $\text{H}_2\text{O}$  versetzt, durch *Celite* filtriert, der Filtrückstand gründlich mit  $\text{CHCl}_3$  gewaschen und das Filtrat mit  $\text{CHCl}_3$  aufgearbeitet. Chromatographie des Rohprodukts (386 mg) an 70 g Kieselgel (+ 3%  $\text{H}_2\text{O}$ ) in Benzol/Essigester 6:1 lieferte 295 mg (70% bzw. 84% bzgl. Umsatz) **7** und 45 mg (16%) **6**. Smp. von **7** 153° (Zers.) nach Umkristallisation aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Hexan und Sublimation bei 60°/0,001 Torr. – IR.: 1775s, 1752m, 1336m, 1095m, 1040m, 1030m, 1000m, 988w, 951w, 916m. –  $^1\text{H-NMR}$ .: 2,48 (s, *Hendo*-C(7) und *Hendo*-C(9)); 2,93 (d,  $J(1,2)$  und  $J(5,6)$  je = 6, H-C(1) und H-C(6)); 3,25 (d  $\times$  t,  $J(1,2)$  und  $J(5,6)$  je = 6,  $J(2,3)$  und  $J(4,5)$  je  $\approx$  2,  $J(2,4)$  und  $J(3,5)$  je  $\approx$  2, H-C(2) und H-C(5)); 6,62 (t,  $J(2,3)$  und  $J(4,5)$  je  $\approx$  2,  $J(2,4)$  und  $J(3,5)$  je  $\approx$  2, H-C(3) und H-C(4)). – MS. (B,  $\leq 80^\circ$ ): 244 (<1), 242 (<1,  $M^+$ ), 216 (22), 214 (35), 207 (21), 179 (25), 165 (12), 164 (19), 162 (31), 151 (29), 149 (19), 144 (21), 131 (13), 115 (100), 99 (9), 94 (11), 89 (20), 63 (21), 51 (20), 39 (26).

$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{O}_2$  (243,10) Ber. C 54,35 H 3,32 Cl 29,17% Gef. C 54,23 H 3,32 Cl 29,01%

<sup>15</sup>) Frisch durch *Alox* (basisch) filtriert.

b) *Dichlorcarbenaddition an 6 durch Umsetzung mit Trichloressigsäure-äthylester und NaOCH<sub>3</sub>*. Die Lösung von 160 mg (1 mmol) **6** und 0,89 ml (6,4 mmol) Trichloressigsäure-äthylester in 3 ml trockenem Benzol wurde bei 0° unter N<sub>2</sub> und Rühren innert 2½ Std. portionenweise mit 994 mg (18,4 mmol) festem NaOCH<sub>3</sub> versetzt und dann 2 Std. bei 0° sowie 18 Std. bei RT. gerührt. Zugabe von Eis, Aufarbeitung mit CHCl<sub>3</sub> und Chromatographie des Rohprodukts an 95 g Kieselgel (+3% H<sub>2</sub>O) in Benzol/Essigester 6:1 lieferten 60 mg (24% bzw. 72% bzgl. Umsatz) **7** und 105 mg (65%) **6**.

*Dichlorcarbenaddition an Dien 8*. Das Gemisch von 110 mg (0,67 mmol) **8**, 13,5 mg (0,06 mmol) Triäthylbenzylammoniumchlorid, 1,1 ml Benzol und 13,5 g 50proz. wässriger NaOH-Lösung wurde bei RT. unter kräftigem Rühren innert ca. 8 Std. langsam mit 2,2 ml (27,5 mmol) CHCl<sub>3</sub><sup>15</sup> versetzt und 14 Std. gerührt. Nach Verdünnen mit CHCl<sub>3</sub>, Filtrieren durch *Celite*, Aufarbeiten des Filtrates mit CHCl<sub>3</sub> und Chromatographieren des Rohprodukts an 26 g Kieselgel in Benzol, dann an 15 g Kieselgel in Äther/Hexan 1:3 resultierten u.a. 34 mg (22%) kristallines **10** und 8 mg (5%) **11/12** (ca. 1,2:1)<sup>16</sup> als farbloses Öl. *syn*<sup>8,11-11,11-Dichlor-7-oxahexacyclo[6.4.0.0<sup>2.4</sup>.0<sup>3.6</sup>.0<sup>5.9</sup>.0<sup>10</sup>.12]dodecan (**10**), Smp. 61°. - IR. (CCl<sub>4</sub>): 3055m, 3040m, 2995m, 2950m, 1368m, 1323m, 1299m, 1279m, 1260w, 1195w, 1170w, 1117w, 1097w, 1082s, 1055m, 1039s, 1026m, 1016m, 987w, 968w, 948s, 931s, 920w, 898m, 894m, 640w. - <sup>1</sup>H-NMR. (CCl<sub>4</sub>): 1,29 (d×d×d, J(2,3) und J(2,4) je ≈ 5, J(1,2)=4, H-C(2)); 1,66 (d×d×d×d, J(2,4) und J(3,4) je ≈ 5, J(4,5)=3,5, J(4,6)=1, H-C(4)); 1,95-2,2 (m, H-C(3) und H-C(9)); 2,11 und 2,24 (2 d, J(10endo,12endo)=8, Hendo-C(10) und Hendo-C(12)); 2,53 (d×d, J(1,8)≈5, J(1,2)=4, H-C(1)); 2,96 (d×d×d, J(5,9)=7, J(5,6)=6,5, J(4,5)=3,5, H-C(5)); 4,56 (d×d×d, J(5,6)=6,5, J(3,6)=3,5, J(4,6)=1, H-C(6)); 4,71 (t, J(1,8)=J(8,9)≈5, H-C(8)). - MS. (C): 232 (2), 230 (6), 228 (8, M<sup>+</sup>, C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>2</sub>O), 195 (12), 193 (34), 177 (4), 175 (10), 165 (26), 163 (33), 157 (34), 149 (23), 129 (100), 128 (91), 125 (47), 115 (25), 112 (18), 102 (12), 94 (71), 91 (17), 81 (57), 77 (46), 65 (21), 63 (23), 53 (32), 51 (47), 44 (21), 39 (46).</sup>

*Gemisch von 11,12exo-Dichlor-7-oxapentacyclo[6.4.0.0<sup>2.4</sup>.0<sup>3.6</sup>.0<sup>5.9</sup>]dodec-10-en (**11**) und 10exo,11-Dichlor-7-oxapentacyclo[6.4.0.0<sup>2.4</sup>.0<sup>3.6</sup>.0<sup>5.9</sup>]dodec-11-en (**12**)*. IR. (CCl<sub>4</sub>): 3060m, 2990m, 2830m, 1645w, 1363m, 1316w, 1309w, 1295w, 1262w, 1213w, 1170w, 1132w, 1100w, 1093w, 1088w, 1067s, 1048m, 1021m, 985w, 960m, 935m, 930w, 912w, 903w, 881m, 872w, 662m, 642w. - <sup>1</sup>H-NMR. (CCl<sub>4</sub>): 1,05-1,4 und 1,45-1,7 (2 m, je 1 H, H-C(2) und H-C(4)); 2,0-2,35 und 2,6-3,1 (2 m, je 2 H, H-C(1), H-C(3), H-C(5) und H-C(9)); 4,25-4,65 (m, H-C(6) und H-C(8)); 4,38 (d, J(1,12endo)=2, Hendo-C(12) (**11**)); 4,71 (w½ ≈ 2, Hendo-C(10) (**12**)); 5,87 (d, J(9,10)=6, H-C(10) (**11**)); 6,14 (d, J(1,12)=7, H-C(12) (**12**)). - MS. (C): 232 (2), 230 (7), 228 (10, M<sup>+</sup>, C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>2</sub>O), 195 (12), 193 (33), 117 (4), 175 (11), 165 (29), 163 (34), 157 (35), 151 (9), 149 (16), 129 (100), 128 (87), 127 (63), 125 (51), 115 (24), 112 (17), 102 (12), 94 (79), 91 (17), 81 (69), 77 (45), 67 (24), 65 (24), 63 (23), 53 (30), 51 (49), 43 (14), 41 (18), 39 (47).

*Dichlorcarbenaddition an 13*. Das Gemisch von 34 mg (0,23 mmol) **13**, 5 mg (0,02 mmol) Triäthylbenzylammoniumchlorid, 0,5 ml Benzol und 2,3 g 50proz. wässriger NaOH-Lösung wurde bei RT. unter kräftigem Rühren langsam mit 0,4 ml (4,99 mmol) CHCl<sub>3</sub><sup>15</sup> versetzt und 4 Std. gerührt. Nach Zugabe von 10 ml H<sub>2</sub>O und Aufarbeitung mit CHCl<sub>3</sub> resultierten 46 mg (86%) **10**<sup>17</sup>.

*Herstellung von 7-Chlor-3a,8b-dihydro-1H-cis-benzo[b]cyclopenta[d]furan-1-on (**14**)*. Die Lösung von 30 mg (0,12 mmol) **7** in 5 ml AcOH wurde mit 167 mg (1 mmol) AgOAc versetzt, 24 Std. auf 90° erhitzt, auf 10 ml ges. CH<sub>3</sub>COONa-Lösung gegossen, durch Watte filtriert, mit CHCl<sub>3</sub> extrahiert und die organische Phase 2mal mit ges. CH<sub>3</sub>COONa-Lösung gewaschen. Filtration des Rohprodukts (24 mg) durch 15 g Kieselgel in Benzol lieferte 22 mg (86%) **14**<sup>18</sup> vom Smp. 92° (nach Sublimation bei 75°/0,01 Torr). - UV. (CH<sub>3</sub>CN): 234 S (5,2·10<sup>5</sup>), 297 (2,8·10<sup>5</sup>), 336 S (4,4·10<sup>4</sup>), 351 S (3,5·10<sup>4</sup>). - IR. (CCl<sub>4</sub>): 3065w, 2950w, 1734s, 1610w, 1593w, 1475s, 1424m, 1340s, 1318w, 1295m, 1262m, 1238s, 1208m, 1158s, 1109m, 1087m, 1068m, 1023m, 988s, 935w, 925s, 901w, 881m.

<sup>16</sup>) Verhältnis mittels <sup>1</sup>H-NMR.-Spektroskopie ermittelt.

<sup>17</sup>) Destillation (120°/11 Torr) von **10** lieferte ein Gemisch von **10** und dessen Umlagerungsprodukten **11** und **12**.

<sup>18</sup>) Der Aromat **14** wurde auch als Hauptprodukt bei thermischer Behandlung von **7** erhalten: a) in siedendem Benzol nach 30 Std. (Ausbeute ca. 80%), b) in Pyridin bei 110° nach 6 Std. (Ausbeute 76%) und c) in AcOH bei 75° nach 24 Std. (Ausbeute 65% bzgl. Umsatz).

692m, 662m. -  $^1\text{H-NMR}$ . ( $\text{CCl}_4$ ): 3,94 (*d*,  $J(3a,8b)=7$ , ferner  $J(8,8b)<1$ ,  $\text{H-C}(8b)$ ); 5,78 ( $d \times d$ ,  $J(3a,8b)=7$ ,  $J(3,3a)=2$ , ferner  $J(2,3a)<1$ ,  $\text{H-C}(3a)$ ); 6,29 (*d*,  $J(2,3)=6$ , ferner  $J(2,3a)<1$ ,  $\text{H-C}(2)$ ); 6,65 (*d*,  $J(5,6)=8,5$ ,  $\text{H-C}(5)$ ); 7,08 ( $d \times d$ ,  $J(5,6)=8,5$ ,  $J(6,8)=2$ ,  $\text{H-C}(6)$ ); 7,30 (*d*,  $J(6,8)=2$ , ferner  $J(8,8b)<1$ ,  $\text{H-C}(8)$ ); 7,53 ( $d \times d$ ,  $J(2,3)=6$ ,  $J(3,3a)=2$ ,  $\text{H-C}(3)$ ). - MS. (C): 208 (39), 207 (28), 206 (100,  $M^+$ ), 205 (46), 191 (2), 189 (4), 180 (17), 178 (46), 171 (21), 167 (25), 165 (74), 152 (29), 115 (88), 89 (33), 75 (11), 63 (28), 57 (16), 50 (13), 39 (13).

$\text{C}_{11}\text{H}_7\text{ClO}_2$  (206,63) Ber. C 63,94 H 3,41 Cl 17,16% Gef. C 63,71 H 3,61 Cl 17,02%

*Behandlung von 7 mit LiAlH<sub>4</sub>.* a) In Äther mit äquimolekularen Mengen LiAlH<sub>4</sub>. Die Suspension von 500 mg (2,06 mmol) 7 in 41 ml trockenem Äther wurde mit 86 mg (2,26 mmol) LiAlH<sub>4</sub> versetzt und 4 Std. unter Rückfluss erhitzt. Nach Zugabe von Celite, sorgfältigem Versetzen mit ges.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung, Filtrieren, gründlichem Waschen des Rückstands mit  $\text{CHCl}_3$  und Eindampfen des Filtrats resultierten 477 mg (94%) rohes **15**<sup>19</sup>. Für analytische Zwecke wurde eine Probe durch Chromatographie an Kieselgel in Benzol/AcOEt 6:1 gereinigt: anti<sup>10,11</sup>,syn<sup>8,10</sup>-8,8-Dichlor-11endo-hydroxytetracyclo[4.3.1.1<sup>2,5</sup>.0<sup>7,9</sup>]undec-3-en-10-on (**15**) vom Smp. 122°. - IR.: 3625m, 3460w br., 1758s, 1328w, 1105s, 1100m, 1090s, 1024w, 996m, 943w, 936w, 918w, 903w. -  $^1\text{H-NMR}$ .: 2,44 (*m*,  $w_{1/2} \approx 10$ , HOendo-C(11)); 2,83 (*s*, Hendo-C(7) und Hendo-C(9)); 2,83 (*d*,  $J(1,2)$  und  $J(5,6)$ )  $je \approx 6$ , H-C(1) und H-C(6)); 3,04 (*m*,  $w_{1/2} \approx 12$ , H-C(2) und H-C(5)); 4,02 (*t*,  $J(2,11\text{exo})=J(5,11\text{exo})=3$ , Hexo-C(11)); 6,21 (*t*,  $J(2,3)$  und  $J(4,5)$ )  $je=2$ ,  $J(2,4)$  und  $J(3,5)$   $je=2$ , H-C(3) und H-C(4)). - MS. (C): 248 (<1), 246 (<1), 244 (<1,  $M^+$ ,  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{O}_2$ ), 210 (14), 208 (48), 179 (22), 173 (13), 165 (10), 151 (26), 145 (52), 144 (55), 127 (26), 125 (24), 117 (50), 116 (36), 115 (100), 91 (21), 89 (12), 81 (27), 77 (16), 65 (15), 63 (19), 53 (14), 51 (24), 39 (23), 36 (15).

b) In Äther mit mehr als 3 Mol-Äquiv. LiAlH<sub>4</sub>. Die Suspension von 64 mg (0,26 mmol) 7 in 5 ml trockenem Äther wurde mit 30 mg (0,79 mmol) LiAlH<sub>4</sub> versetzt und 4 Std. unter Rückfluss erhitzt. Sorgfältiges Zutropfen von ges.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung, Filtrieren durch Celite, gründliches Waschen des Rückstands mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und Eindampfen des Filtrats lieferte 55 mg Rohprodukt. Nach Abtrennen der stark polaren, nicht weiter untersuchten Komponenten mittels Filtration durch 15 ml Kieselgel in Benzol/AcOEt 1:1 und Chromatographie an Kieselgel (Merck-Fertigsäule, Kieselgel 60, Grösse B) in Benzol/AcOEt 1:1 resultierten 14 mg (22%) **15** und 9 mg (16%) anti<sup>10,11</sup>,syn<sup>8,10</sup>-8,8-chlor-11endo-hydroxytetracyclo[4.3.1.1<sup>2,5</sup>.0<sup>7,9</sup>]undec-3-en-10-on (**17**) vom Smp. 189–191° (Zers.). - IR.: 3615m, 3470w br., 1758s, 1740s, 1345w, 1323w, 1098s, 1084s, 1012m, 987m, 958w, 937w, 909w, 891w. -  $^1\text{H-NMR}$ .: ca. 2,2–2,8 (*m*, HOendo-C(11)); 2,30 (*d*,  $J(\text{Tendo},8)$  und  $J(8,9\text{endo})$ )  $je=2$ , Hendo-C(7) und Hendo-C(9)); 2,62 (*d*,  $J(1,2)$  und  $J(5,6)$ )  $je=5,5$ , H-C(1) und H-C(6)); 2,71 (*t*,  $J(\text{Tendo},8)=J(8,9\text{endo})=2$ , H-C(8)); 2,96 ( $d \times d \times t$ ,  $J(1,2)$  und  $J(5,6)$ )  $je=5,5$ ,  $J(2,11\text{exo})$  und  $J(5,11\text{exo})$   $je=3$ ,  $J(2,3)$  und  $J(4,5)$   $je=2$ ,  $J(2,4)$  und  $J(3,5)$   $je=2$ , H-C(2) und H-C(5)); 4,00 (*t*,  $J(2,11\text{exo})=J(5,11\text{exo})=3$ , Hexo-C(11)); 6,14 (*t*,  $J(2,3)$  und  $J(4,5)$ )  $je=2$ ,  $J(2,4)$  und  $J(3,5)$   $je=2$ , H-C(3) und H-C(4)). - MS. (C): 212 (2), 210 (4,  $M^+$ ,  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{ClO}_2$ ), 175 (32), 157 (100), 147 (15), 145 (21), 131 (17), 129 (76), 128 (45), 117 (34), 115 (38), 107 (40), 105 (13), 103 (13), 95 (16), 94 (18), 91 (60), 81 (41), 79 (25), 77 (32), 65 (21), 63 (11), 55 (16), 53 (15), 51 (21), 41 (14), 39 (31).

c) In Tetrahydrofuran. Die Lösung von 1,65 g (6,80 mmol) 7 in 30 ml trockenem THF wurde zu 71 mg (1,87 mmol) LiAlH<sub>4</sub> in 15 ml THF getropft. Nach 4 Std. wurden zusätzlich 30 mg (0,79 mmol) LiAlH<sub>4</sub>, nach weiteren 18 Std. 200 mg (5,26 mmol) LiAlH<sub>4</sub> hinzugefügt und insgesamt 28 Std. unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Sorgfältiges Versetzen mit ges.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung, Filtrieren durch Celite, gründliches Waschen des Rückstands mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Eindampfen des Filtrats und Chromatographieren des Rohprodukts (1,49 g) an 200 g Kieselgel in Benzol/AcOEt 1:1 lieferten 764 mg (54%) **16**<sup>6</sup> (s. unten), 66 mg (ca. 4%) **16/20**, 52 mg (4%) **20** und 351 mg (21%) **15** (s. oben).

7-Chlor-2,3,3a,8b-tetrahydro-1H-cis-benzo[*b*]cyclopenta[*d*]furan-1endo-ol (**20**), Smp. 124–128°. - IR.: 3585m, 3440w br., 1610w, 1593w, 1479s, 1443m, 1425w, 1400w, 1345w, 1309m, 1177s, 1140w, 1118m, 1085s, 1037m, 1007m, 985w, 958s, 934w, 908m, 878m. -  $^1\text{H-NMR}$ .: 1,2–2,3 (*m*, 2 H-C(2), 2 H-C(3) und HOendo-C(1)); 3,83 (*t*,  $J(1\text{exo},8b)=J(3a,8b)=8$ , ferner  $J<1$ , H-C(8b)); 4,36 (*m*,  $w_{1/2} \approx 18$ , u. a.  $J(1\text{exo},8b)=8$ , Hexo-C(8)); 5,25 (*m*,  $w_{1/2} \approx 16$ , u. a.  $J(3a,8b)=8$ , H-C(3a)); 6,67 (*d*,  $J(5,6)=8,5$ , H-C(5)); 7,10 ( $d \times d$ ,  $J(5,6)=8,5$ ,  $J(6,8)=2$ , H-C(6)); 7,20 (*m*,  $w_{1/2} \approx 4$ , H-C(8)). - MS. (B, 80°): 212 (35), 210 (100,  $M^+$ ,  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ClO}_2$ ), 194 (17), 192 (48), 167 (34), 165 (63), 154 (40), 149 (18), 141 (17),

<sup>19</sup>) Alkohol **15** ist thermisch nicht stabil. Selbst bei 0–5° findet langsam eine Umwandlung zu **16** statt.

131 (19), 125 (13), 89 (14), 85 (14), 83 (21), 77 (15), 69 (13), 63 (10), 57 (9), 51 (10), 47 (5), 43 (8), 41 (8), 39 (10).

*Herstellung von Essigsäure-fanti*<sup>10,11</sup>, syn<sup>8,10,8</sup>-8,8-dichlor-10-oxotetracyclo[4.3.1.1<sup>2,5</sup>.0<sup>7,9</sup>]undec-3-endo-11-endo-yl]ester (**18**). Eine Lösung von 477 mg (ca. 1,95 mmol) rohem **15**<sup>20</sup> in 14 ml Ac<sub>2</sub>O/Pyridin 1:1 wurde 16 Std. bei RT. gerührt, bei 0° mit 20 ml CH<sub>3</sub>OH versetzt und 30 Min. bei 0° belassen. Nach mehrmaligem Eindampfen aus Toluol und Chromatographie des Rückstands (529 mg) an 65 g Kieselgel in Benzol/AcOEt 6:1 resultierten 486 mg (87% bzw. 82% bzgl. **7**) **18** vom Smp. 140–141°. – IR.: 1792m, 1765s, 1740s, 1372m, 1105m, 1062s, 1028w, 1013w, 972w, 950w, 932w, 900w, 838w. – <sup>1</sup>H-NMR.: 2,09 (s, CH<sub>3</sub>COOendo-C(11)); 2,55 (s, Hendo-C(7) und Hendo-C(9)); 2,78 (d, J(1,2) und J(5,6) je=5,5, H-C(1) und H-C(6)); 3,20 (m, w<sub>1/2</sub>≈10, H-C(2) und H-C(5)); 4,73 (t, J(2,11exo)=J(5,11exo)=3, Hexo-C(11)); 6,24 (t, J(2,3) und J(4,5) je=2, J(2,4) und J(3,5) je=2, H-C(3) und H-C(4)). – MS. (C): 288 (<1), 286 (1, M<sup>+</sup>, C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 252 (4), 250 (8), 208 (13), 191 (29), 165 (8), 145 (10), 128 (25), 115 (19), 82 (28), 65 (10), 43 (100), 39 (13).

*Herstellung von Essigsäure-fanti*<sup>10,11</sup>, syn<sup>8,10,8</sup>-8,8-dichlor-10-oxotetracyclo[4.3.1.1<sup>2,5</sup>.0<sup>7,9</sup>]undec-3-endo-11-endo-yl]ester (**19**). Die Lösung von 14 mg (0,066 mmol) **17** in 3 ml Ac<sub>2</sub>O/Pyridin 1:1 wurde 19 Std. bei RT. gerührt, dann bei 0° mit 5 ml CH<sub>3</sub>OH versetzt und eingedampft. Chromatographie des Rückstands an 15 g Kieselgel in Benzol/AcOEt 6:1 lieferte 15 mg (89%) **19** vom Smp. 93°. – IR. (CCl<sub>4</sub>): 3055w, 1773s, 1748s, 1637w, 1368m, 1330w, 1238s, 1215s, 1112w, 1100w, 1065s, 1022w, 1005w, 968w, 947w, 933w, 920w, 898w, 710m, 665w. – <sup>1</sup>H-NMR. (CCl<sub>4</sub>): 2,02 (d, J(7endo, 8) und J(8,9endo) je=2, Hendo-C(7) und Hendo-C(9)); 2,11 (s, CH<sub>3</sub>COOendo-C(11)); 2,53 (d, J(1,2) und J(5,6) je=5,5, H-C(1) und H-C(6)); 2,68 (t, J(7endo,8)=J(8,9endo)=2, H-C(8)); 3,13 (d×d×t, J(1,2) und J(5,6) je=5,5, J(2,11exo) und J(5,11exo) je=3, J(2,3) und J(4,5) je=2, J(2,4) und J(3,5) je=2, H-C(2) und H-C(5)); 4,66 (t, J(2,11exo)=J(5,11exo)=3, Hexo-C(11)); 6,21 (t, J(2,3) und J(4,5) je=2, J(2,4) und J(3,5) je=2, H-C(3) und H-C(4)). – MS. (C<sup>21</sup>): 254 (<1), 252 (2, M<sup>+</sup>, C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>ClO<sub>3</sub>), 217 (11), 212 (19), 210 (49), 192 (11), 181 (19), 175 (69), 157 (100), 145 (31), 129 (97), 117 (55), 115 (51), 107 (37), 95 (24), 94 (23), 91 (65), 82 (38), 81 (54), 77 (35), 65 (29), 63 (19), 58 (19), 55 (18), 53 (19), 51 (29), 43 (≥100), 39 (41).

*Thermolyse von 15*. a) In CH<sub>3</sub>OH/2N NaOH (wässrig) bei 50°. Rohes **15**, frisch hergestellt durch 4stdg. Behandlung von 2 g (8,23 mmol) **7** mit 344 mg (9,05 mmol) LiAlH<sub>4</sub> in 100 ml siedendem Äther, wurde in 100 ml CH<sub>3</sub>OH/2N NaOH (wässrig) 1:1 17 Std. bei RT., dann 5 Std. bei 50° gerührt. Aufarbeitung mit CHCl<sub>3</sub> und Chromatographie des Rohprodukts an 220 g Kieselgel in Benzol/AcOEt 6:1 lieferten 1,31 g (76% bzgl. **7**) 5-Chlor-3-oxatetracyclo[5.5.0.0<sup>2,10</sup>.0<sup>6,9</sup>]dodeca-5,11-dien-8-on (**16**) vom Smp. 112°. – IR. (CCl<sub>4</sub>): 3070w, 1750s, 1632m, 1347m, 1315w, 1288w, 1266w, 1248w, 1222w, 1195w, 1168m, 1098s, 1080m, 1053m, 1031m, 998w, 978m, 960w, 938m, 912w, 904m, 885w. – <sup>1</sup>H-NMR. (CCl<sub>4</sub>): 2,60 (m, w<sub>1/2</sub>≈8, H-C(1)); 2,74 (m, w<sub>1/2</sub>≈14, u.a. J(6,7)=8, H-C(7)); 2,9–3,3 (m, H-C(9) und H-C(10)); 4,65 (d×d, J(4,9)=6, J(4,6)=3,5, H-C(4)); 4,78 (t, J(1,2)=J(2,10)≈4,5, H-C(2)); 6,00 (d×d, J(6,7)=8, J(4,6)=3,5, H-C(6)); 5,95–6,15 (m, H-C(11) und H-C(12)). – MS. (B, 100°): 210 (8), 208 (23, M<sup>+</sup>, C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), 181 (5), 179 (11), 173 (6), 151 (20), 145 (27), 127 (17), 125 (20), 117 (52), 115 (100), 91 (25), 89 (20), 81 (28), 77 (20), 75 (13), 73 (16), 65 (21), 63 (36), 53 (18), 51 (41), 39 (56).

b) In siedender Essigsäure. Die Lösung von 244 mg (0,99 mmol) **15** in 20 ml AcOH wurde 90 Min. unter Rückfluss erhitzt, nach dem Erkalten mit 100 ml H<sub>2</sub>O versetzt, mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert und die organische Phase je 1mal mit ges. NaHCO<sub>3</sub>- und ges. NaCl-Lösung gewaschen. Chromatographie des Rohprodukts (180 mg) an 35 g Kieselgel in Benzol/AcOEt 6:1 lieferte 124 mg (60%) **16** und 46 mg (22%) 7-Chlor-3a,8b-dihydro-1H-cis-benzo[b]cyclopenta[d]furan-1-endo-ol (**21**) vom Smp. 145–146° (nach Umkristallisation aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexan). – IR.: 3580m, 1606w, 1472s, 1397w, 1350w, 1322w, 1285w, 1167m, 1118m, 1073m, 1040w, 1020m, 966s, 951w, 938m, 882w. – <sup>1</sup>H-NMR.: 1,56 (d, J(HOendo-C(1), lexo)=11,5, HOendo-C(1)); 4,21 (t, J(1exo,8b)=J(3a,8b)=8, ferner J<1, H-C(8b)); 5,05 (d×d, J(HOendo-C(1), lexo)=11,5, J(1exo,8b)=8, Hexo-C(1)); 5,62 (d, J(3a,8b)=8, ferner J<2, H-C(3a)); 5,9–6,15 (AB-System mit J(2,3) ca. 6, ferner weitere J<2, H-C(2) und H-C(3)); 6,70 (d, J(5,6)=8,5, H-C(5)); 7,12 (d×d, J(5,6)=8,5, J(6,8)=2, H-C(6)); 7,26 (m, w<sub>1/2</sub>≈4,

<sup>20</sup>) Frisch durch Behandlung von 500 mg (2,06 mmol) **7** mit LiAlH<sub>4</sub> in siedendem Äther (5 Std.) hergestellt.

<sup>21</sup>) Die Intensitäten sind in % des zweitgrössten Signals angegeben.



H-C(8)). - MS. (C): 210 (32), 208 (100,  $M^+$ ,  $C_{11}H_9ClO_2$ ), 191 (12), 190 (12), 181 (14), 179 (28), 173 (28), 167 (25), 165 (71), 152 (18), 145 (61), 127 (31), 115 (36), 91 (11), 89 (15), 81 (11), 68 (15), 63 (17), 55 (20), 51 (14), 44 (12), 39 (18).

*Herstellung von Essigsäure-[7-chlor-3a,8b-dihydro-1H-cis-benzo[b]cyclopenta[d]furan-1-endo-yl]-ester (22).* Die Lösung von 14 mg (0,067 mmol) **21** in 3 ml  $Ac_2O$ /Pyridin 1:1 wurde 14 Std. bei RT. gerührt, bei 0° mit 4 ml  $CH_3OH$  versetzt und nach 1 Std. i.V. eingedampft. Filtration des Rückstands an 10 g Kieselgel in Cyclohexan/ $AcOEt$  1:1 lieferte 16 mg (95%) **22** als farbloses Öl. - IR. ( $CCl_4$ ): 3080w, 1742s, 1629w, 1608w, 1588w, 1475s, 1425m, 1375m, 1364s, 1311m, 1243s, 1199m, 1172s, 1120s, 1079m, 1057s, 1024s, 1002w, 977s, 918m, 886m, 690m, 645m. -  $^1H$ -NMR.: 2,07 (s,  $CH_3COOendo-C(1)$ ); 4,37 (t,  $J(1exo,8b)=J(3a,8b)=8$ , ferner  $J < 1$ , H-C(8b)); 5,71 ( $d \times d$ ,  $J(3a,8b)=8$ ,  $J(3,3a)=2$ , H-C(3a)); 5,95-6,25 (m, Hexo-C(1), H-C(2) und H-C(3)); 6,77 (d,  $J(5,6)=8,5$ , H-C(5)); 7,09 (m,  $w_{1/2} \approx 4$ , H-C(8)); 7,17 ( $d \times d$ ,  $J(5,6)=8,5$ ,  $J(6,8)=2$ , H-C(6)). - MS. (A): 252 (18), 250 (52,  $M^+$ ,  $C_{13}H_{11}ClO_3$ ), 210 (28), 208 (84), 193 (7), 192 (12), 191 (21), 190 (29), 179 (13), 173 (15), 167 (10), 165 (29), 155 (6), 152 (9), 145 (34), 128 (16), 127 (19), 115 (28), 89 (11), 55 (18), 51 (9), 43 (100), 39 (9).

*Thermolyse von 18.* Die Lösung von 486 mg (1,69 mmol) **18** in 50 ml  $AcOH$  wurde 17 Std. unter Rückfluss erhitzt und dann i.V. eingedampft. Chromatographie des Rohprodukts an 60 g Kieselgel in Äther/Hexan 3:1 lieferte 48 mg (11%) **22** und 304 mg (63%) Essigsäure-[anti<sup>10,11</sup>-8,9exodichlor-10-oxotricyclo[4.3.1.1<sup>2,5</sup>]undeca-3,7-dien-11-endo-yl]ester (**23**) vom Smp. 176°, nach Umkristallisation aus  $CH_2Cl_2$ /Hexan. - IR.: 1745s, 1633w, 1372m, 1350w, 1323w, 1280w, 1118w, 1099w, 1070s, 1037w, 995w, 978m, 955m, 926w, 918w, 899m, 887m, 840w, 823m. -  $^1H$ -NMR.: 2,21 (s,  $CH_3COOendo-C(11)$ ); 2,97 (m,  $w_{1/2} \approx 15$ , u.a.  $J(6,7)=7,5$ ,  $J(5,6) \approx 5$ , H-C(6)); 3,05-3,35 (m, H-C(1), H-C(2) und H-C(5)); 4,87 (m,  $w_{1/2} \approx 8$ , Hexo-C(11)); 5,08 (m,  $w_{1/2} \approx 1,5$ , Hendo-C(9)); 6,07 (d,  $J(6,7)=7,5$ , H-C(7)); 6,15-6,3 (m,  $w_{1/2} \approx 4$ , H-C(3) und H-C(4)). - MS. (B, 90°<sup>21</sup>): 290 (<1); 288 (1), 286 (2,  $M^+$ ,  $C_{13}H_{12}Cl_2O_3$ ), 253 (2), 251 (6), 245 (<1), 243 (1), 228 (7), 226 (11), 211 (2), 210 (2), 209 (4), 208 (4), 193 (33), 191 (100), 181 (2), 179 (2), 173 (4), 165 (8), 163 (16), 156 (7), 149 (6), 145 (10), 128 (35), 127 (26), 115 (28), 102 (3), 91 (8), 89 (8), 82 (28), 81 (16), 65 (11), 63 (13), 53 (12), 51 (12), 43 ( $\geq 100$ ), 39 (18).

*Behandlung von 23 mit NaH in Tetrahydrofuran.* Die Lösung von 72 mg (0,25 mmol) **23** in 8 ml trockenem THF wurde unter  $N_2$  mit 34 mg (ca. 0,8 mmol) und nach 2 Std. mit weiteren 130 mg (ca. 3,2 mmol) ca. 60proz. NaH-Dispersion versetzt und bei RT. 16 Std. gerührt. Zugabe von  $NH_4Cl$ . Verdünnen mit  $CHCl_3$ , Filtrieren durch Celite, Eindampfen des Filtrats und Umkristallisieren des Rohprodukts aus  $CH_2Cl_2$ /Hexan lieferten 47 mg (90%) **16**.

*Herstellung von 5-Chlor-3-oxatetracyclo[5.5.0.0<sup>2,10</sup>.0<sup>4,9</sup>]dodeca-5,11-dien-8-endo-ol (24).* a) Aus **7**. Die Lösung von 107 mg (0,44 mmol) **7** in 5,5 ml  $CH_3OH/2N NaOH$  (wässrig) 10:1 wurde bei 0° mit der Lösung von 400 mg (10,5 mmol)  $NaBH_4$  in 5 ml  $H_2O$  versetzt und bei RT. gerührt. Nach 19 bzw. 24 Std. wurden weitere 400 mg (10,5 mmol)  $NaBH_4$  bzw. 200 mg (5,26 mmol)  $NaBH_4$  in je 2 ml  $H_2O$  zugegeben. Aufarbeitung nach 46 Std. mit  $CHCl_3$  und Chromatographie an 16 g Kieselgel (+3%  $H_2O$ ) in Benzol/ $AcOEt$  6:1 lieferten 83 mg (90%) **24**, Smp. 88° nach Sublimation bei 65°/0,01 Torr. - IR. ( $CCl_4$ ): 3590s, 3060w, 1633m, 1628m, 1428m, 1350s, 1298m, 1292w, 1263m, 1252m, 1232w, 1215m, 1105s, 1091s, 1070s, 1044s, 1008m, 981s, 962w, 928s, 896s, 858m, 841w, 715m, 641m. -  $^1H$ -NMR. ( $CCl_4$ ): 2,25-2,5 (m, H-C(1) und H-C(7)); 2,6-3,0 (m, HOendo-C(8), H-C(9) und H-C(10)); 3,98 (m,  $w_{1/2} \approx 8$ , Hexo-C(8)); 4,50 ( $d \times d$ ,  $J(4,9)=6,5$ ,  $J(4,6)=3$ , H-C(4)); 4,67 (t,  $J(1,2)=J(2,10) \approx 4$ , ferner  $J \leq 1$ , H-C(2)); 6,14 ( $d \times d$ ,  $J(11,12)=6$ ,  $J(1,12)=3$ , H-C(12)); 6,21 ( $d \times d$ ,  $J(6,7)=7,5$ ,  $J(4,6)=3$ , H-C(6)); 6,34 ( $d \times d$ ,  $J(11,12)=6$ ,  $J(10,11)=2,5$ , H-C(11)). - MS. (C): 212 (7), 210 (20,  $M^+$ ,  $C_{11}H_{11}ClO_2$ ), 194 (2), 192 (4), 183 (5), 181 (13), 175 (25), 165 (16), 163 (40), 157 (50), 149 (19), 145 (23), 129 (100), 128 (59), 127 (52), 125 (55), 117 (41), 115 (55), 107 (85), 103 (20), 97 (24), 94 (23), 91 (55), 82 (58), 81 (81), 77 (47), 65 (37), 51 (38), 41 (26), 39 (64).

b) Aus **16**. Eine Lösung von 132 mg (0,63 mmol) **16** in 4 ml  $CH_3OH$  wurde bei 0° mit einer Lösung von 110 mg (2,9 mmol)  $NaBH_4$  in 4 ml  $H_2O$  versetzt und 3 Std. bei RT. gerührt. Aufarbeitung mit  $CH_2Cl_2$  und Chromatographie des Rohprodukts an 27 g Kieselgel in Benzol/ $AcOEt$  6:1 lieferten 123 mg (92%) **24**.

*Herstellung von Essigsäure-[5-chlor-3-oxatetracyclo[5.5.0.0<sup>2,10</sup>.0<sup>4,9</sup>]dodeca-5,11-dien-8-endo-yl]ester (25).* Die Lösung von 140 mg (0,66 mmol) **24** in 10 ml  $Ac_2O$ /Pyridin 1:1 wurde 17 Std. bei RT. gerührt. Zugabe von 10 ml  $CH_3OH$  bei 0°, Eindampfen des Gemischs nach 15 Min. und Chromatographieren des Rohprodukts an 35 g Kieselgel in Benzol/ $AcOEt$  6:1 lieferten 155 mg (92%) **25** vom

Smp. 110–111°. - IR. (CCl<sub>4</sub>): 3065w, 1743s, 1631m, 1428w, 1398w, 1367m, 1350m, 1295w, 1282w, 1260m, 1232s, 1115w, 1103m, 1081m, 1051s, 1040s, 1007w, 983w, 963w, 950w, 932m, 920w, 900w, 875w, 710m, 671w. - <sup>1</sup>H-NMR. (CCl<sub>4</sub>): 1,97 (s, CH<sub>3</sub>COOendo-C(8)); 2,36 (m, w<sub>1/2</sub> ≈ 9, H-C(1)); 2,51 (m, w<sub>1/2</sub> ≈ 14, u.a. J(6,7) = 7,5, H-C(7)); 2,6–3,0 (m, H-C(9) und H-C(10)); 4,55 (d × d, J(4,9) = 6,5, J(4,6) = 3, H-C(4)); 4,61 (t, J(1,2) = J(2,10) ≈ 4, ferner J ≤ 1, H-C(2)); 4,85 (m, w<sub>1/2</sub> ≈ 8, u.a. J(8exo,9) = 4, Hexo-C(8)); 5,73 (d × d, J(11,12) = 6, J(1,12) = 3, H-C(12)); 6,06 (d × d, J(11,12) = 6, J(10,11) = 2,5, H-C(11)); 6,21 (d × d, J(6,7) = 7,5, J(4,6) = 3, H-C(6)). - MS. (C): 254 (1), 252 (2), M<sup>+</sup>, C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>ClO<sub>3</sub>, 216 (2), 212 (<1), 210 (1), 201 (2), 194 (3), 192 (5), 181 (2), 175 (5), 165 (7), 163 (24), 157 (26), 149 (6), 145 (5), 129 (45), 81 (12), 43 (100), 39 (9).

*Herstellung von 11-Chlor-5,13-dioxapentacyclo[6.5.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,12</sup>.0<sup>4,9</sup>]tridec-10-en (26).* a) Aus **24** mit Säure. Eine Lösung von 20 mg (0,095 mmol) **24** in 2 ml Benzol wurde mit 1 Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt und 3½ Std. bei RT. gerührt. Aufarbeitung mit CHCl<sub>3</sub> lieferte 18 mg (90%) **26**, Smp. 64° nach Sublimation bei 60°/0,6 Torr. - IR. (CCl<sub>4</sub>): 3060w, 2860m, 1638m, 1448m, 1347s, 1335w, 1312w, 1300w, 1288w, 1265w, 1245w, 1215w, 1180w, 1155w, 1110w, 1092s, 1082m, 1055s, 1044m, 1034m, 1018m, 996m, 982m, 972m, 958m, 944m, 920s, 910m, 898m, 870w, 854w, 663m. - <sup>1</sup>H-NMR. (CCl<sub>4</sub>): 1,42 (d × t, J(Tendo, Texo) = 12,5, J(6,7exo) = J(7exo,8) = 3,5, Hexo-C(7)); 1,82 (d, J(Tendo, Texo) = 12,5, Hendo-H-C(7)); 2,06 (m, w<sub>1/2</sub> ≈ 8, H-C(8)); 2,50 (m, w<sub>1/2</sub> ≈ 15, u.a. J(9,10) = 8, H-C(9)); 3,0–3,35 (m, w<sub>1/2</sub> ≈ 10, H-C(2) und H-C(3)); 4,03 (m, w<sub>1/2</sub> ≈ 10, H-C(4)); 4,3–4,6 (m, H-C(1), H-C(6) und H-C(12)); 6,02 (d × d, J(9,10) = 8, J(10,12) = 2,5, H-C(10)). - MS. (C): 212 (34), 210 (100), M<sup>+</sup>, C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>ClO<sub>2</sub>, 183 (4), 181 (14), 175 (23), 166 (16), 157 (13), 147 (15), 145 (15), 142 (18), 131 (29), 129 (39), 125 (24), 117 (26), 115 (34), 113 (25), 107 (32), 91 (30), 81 (76), 79 (37), 77 (42), 65 (28), 63 (16), 51 (27), 41 (16), 39 (41).

b) Aus **24** mit Base. Die Lösung von 93 mg (0,44 mmol) **24** in 6 ml CH<sub>3</sub>OH/2N NaOH (wässrig) 1:1 wurde 10 Tage bei RT. gerührt. Aufarbeitung mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und Chromatographie an 11 g Kieselgel in Hexan/AcOEt 1:1 lieferten 75 mg (80%) **26**.

c) Aus **30** mit NaBH<sub>4</sub>. Die Lösung von 42 mg (0,17 mmol) **30** (s. unten) in 2,5 ml THF wurde bei 0° mit einer Lösung von 31 mg (0,82 mmol) NaBH<sub>4</sub> in 3 ml H<sub>2</sub>O versetzt und über Nacht bei RT. gerührt. Aufarbeitung mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> lieferte 36 mg (99%) **26**.

d) Aus einem Gemisch **30/31** mit NaBH<sub>4</sub>. Die Lösung von 180 mg (0,73 mmol) **30/31** (ca. 1,2:1; s. unten) in 12 ml THF wurde bei 0° mit einer Lösung von 190 mg (5 mmol) NaBH<sub>4</sub> in 12 ml H<sub>2</sub>O versetzt und über Nacht bei RT. gerührt. Aufarbeitung mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> lieferte 154 mg (99%) **26**.

*Herstellung von 5,13-Dioxapentacyclo[6.5.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,12</sup>.0<sup>4,9</sup>]tridec-10-en (27).* a) Aus **26** durch Hydrolyse der entsprechenden Grignard-Verbindung. In einem im Ofen getrockneten Dreihalskolben mit Gas-Einleitrohr, Rückflusskühler, Trocknungsrohr (CaCl<sub>2</sub>) und Serum-Stopfen wurden 59 mg (2,43 mmol) Mg-Späne in 20 ml THF<sup>22)</sup> vorgelegt, mit 0,19 ml (2,2 mmol) Äthylbromid versetzt und 90 Min. auf 65° erhitzt. Nach Zugabe von 410 mg (2,47 mmol) KI und ca. 250 mg (ca. 6,4 mmol) Kalium zum kalten Gemisch wurde 5 Std. unter Rückfluss zum Sieden erhitzt, wobei aus der anfänglich blauen Lösung eine tief schwarze feine Mg-Suspension<sup>23)</sup> entstand. Bei RT. wurde sodann die Lösung von 210 mg (1 mmol) **26** in 3 ml THF zugegeben und 16 Std. gerührt. Nach Hydrolyse mit H<sub>2</sub>O, Ansäuern mit verd. Salzsäure, Extrahieren mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Waschen der organischen Phase je 1mal mit ges. NaHCO<sub>3</sub>- und ges. NaCl-Lösung und Chromatographieren des Rohprodukts an 55 g Kieselgel in Benzol/AcOEt 1:1 resultierten, nebst 82 mg (39%) Reaktant **26** und 30 mg Gemisch nicht weiter identifizierter Nebenprodukte, 38 mg (21% bzw. 35% bzgl. Umsatz) **27** als wachsartiger Festkörper, Smp. 108–110° nach Sublimation bei 60°/0,45 Torr. - IR. (CCl<sub>4</sub>): 3050m, 2860m, 1640w, 1448m, 1375m, 1345s, 1326w, 1285m, 1262w, 1245w, 1227w, 1182m, 1155m, 1142w, 1109m, 1092s, 1083m, 1050s, 1018s, 996m, 977w, 965m, 940m, 915s, 897m, 875w, 862m, 713m, 706w. - <sup>1</sup>H-NMR. (CCl<sub>4</sub>): 1,38 (d × t, J(Tendo, Texo) = 12,5, J(6,7exo) = J(7exo,8) = 3,5, Hexo-C(7)); 1,78 (d, J(Tendo, Texo) = 12,5, Hexo-C(7)); 1,98 (m, w<sub>1/2</sub> ≈ 9, H-C(8)); 2,43 (m, w<sub>1/2</sub> ≈ 14, u.a. J(9,10) = 7, H-C(9)); 2,85–3,3 (m, H-C(2) und H-C(3)); 3,90 (m, w<sub>1/2</sub> ≈ 11, H-C(4)); 4,32 (d × d, J(1,2) = 5, J(1,8) ≈ 4, ferner J < 1, H-C(1)); 4,45 (d × d × d, J(3,12) = 6, J(11,12) = 5,5, J(10,12) = 2, H-C(12)); ca. 4,5 (m, w<sub>1/2</sub> ≈ 10, H-C(6)); 6,07 (d × d × d, J(10,11) = 9, J(9,10) = 7, J(10,12) = 2, H-C(10)); 6,34 (d × d, J(10,11) = 9,

<sup>22)</sup> Frisch über LiAlH<sub>4</sub> destilliert.

<sup>23)</sup> «Black powder» nach Rieke [9].

$J(11,12)=5,5$ ,  $H-C(11)$ . - MS. (C): 176 (20,  $M^+$ ,  $C_{11}H_{12}O_2$ ), 158 (3), 147 (9), 129 (21), 117 (13), 115 (24), 107 (21), 105 (21), 95 (26), 91 (72), 81 (100), 79 (83), 77 (58), 66 (23), 65 (23), 55 (18), 53 (33), 51 (31), 41 (51), 39 (99).

b) *Dechlorierung von 26 mit Li/THF/*t*-BuOH*. Die Lösung von 100 mg (0,47 mmol) **26** in 5 ml THF<sup>22</sup> wurde unter  $N_2$  mit einigen kleinen Stücken Li-Draht und 3 Tropfen *t*-BuOH versetzt und bei RT. 23 Std. gerührt. Entfernen der überschüssigen Li-Stücke, Hydrolyse mit  $H_2O$ , Aufarbeitung mit  $CH_2Cl_2$  und Chromatographie des Rohprodukts an 15 g Kieselgel in Benzol/AcOEt 1:1 lieferten 28 mg (33%) **27** nebst weiteren nicht identifizierten Produkten.

*Herstellung von 5,13-Dioxapentacyclo[6.5.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,12</sup>.0<sup>4,9</sup>]tridecan (3)*. a) *Aus 26*. Die Lösung von 81 mg (0,38 mmol) **26** in 7 ml AcOEt und 82 mg Äthylendiamin wurde mit 110 mg 5proz. Pd/C 5 Std. bei RT. unter  $H_2$  gerührt. Nach Verdünnen mit  $CH_2Cl_2$ , Filtrieren durch *Celite*, Aufarbeiten mit  $CH_2Cl_2$  und Waschen der organischen Phase je 1mal mit 5proz.  $H_2SO_4$ - und ges. NaCl-Lösung resultierte ein öliges Rohprodukt, aus welchem durch Destillation bei 50°/0,1 Torr 59 mg (86%) wachsartiges **3** erhalten wurde. Smp. 77-80° (in geschlossener Kapillare) nach Sublimation bei 110°/15 Torr. - IR. ( $CCl_4$ ): 2865m, 1461w, 1448m, 1363s, 1356m, 1342w, 1330w, 1319w, 1308w, 1292w, 1285w, 1248w, 1209w, 1195w, 1183m, 1155w, 1112s, 1100s, 1088m, 1074m, 1056s, 1042m, 1030m, 1015s, 1003m, 980s, 960m, 932m, 925s, 908m, 890s, 867m, 690m, 680w, 657w. - <sup>1</sup>H-NMR. ( $CCl_4$ ): 1,2-2,2 (m, 2 H-C(10), 2 H-C(11), H-C(8) und H-C(9)); 1,49 ( $d \times t$ ,  $J(7endo,7exo)=12$ ,  $J(6,7exo)=J(7exo,8) \approx 3$ , ferner  $J(4,7exo) \leq 1$ ,  $Hexo-C(7)$ ); 1,85 (d,  $J(7endo,7exo)=12$ ,  $Hendo-C(7)$ ); 2,7-3,2 (m, 7 Hauptlinien mit Abstand von je  $\approx 6,5$ , H-C(2) und H-C(3)); 3,93 (m,  $w_{1/2} \approx 11$ , H-C(4)); 4,23 ( $d \times d$ ,  $J(1,2)$  und  $J(1,8)$  je  $\approx 5$ , übrige  $J \leq 1$ , H-C(1)); 4,3-4,6 (m, H-C(6) und H-C(12)). - MS. (A): 178 (100,  $M^+$ ), 160 (7), 150 (13), 134 (15), 131 (19), 121 (12), 117 (12), 105 (25), 92 (36), 91 (31), 82 (35), 81 (46), 79 (30), 77 (18), 67 (16), 53 (12), 41 (19), 39 (18).

$C_{11}H_{14}O_2$  (178,23) Ber. C 74,13 H 7,92% Gef. C 74,10 H 7,85%

b) *Aus 27*. Die Lösung von 28 mg (0,16 mmol) **27** in 5 ml AcOEt wurde mit 15 mg 5proz. Pd/C 1 Std. bei RT. unter  $H_2$  gerührt. Nach Verdünnen mit  $CH_2Cl_2$ , Filtrieren durch *Celite* und Chromatographieren des Rohprodukts an 15 g Kieselgel in Benzol/AcOEt 1:1 resultierten 25 mg (88%) **3**.

c) *Aus 44*. Die Lösung von 25 mg (0,072 mmol) **44** (s. unten) in 5 ml trockenem Äther wurde mit 10 mg (0,26 mmol)  $LiAlH_4$  versetzt und 1 Std. bei RT. gerührt. Nach Zugabe von *Celite*, Zerstörung des überschüssigen  $LiAlH_4$  mit möglichst wenig ges.  $(NH_4)_2SO_4$ -Lösung, Verdünnen mit  $CH_2Cl_2$ , Filtrieren durch *Celite* und Eindampfen des Filtrats resultierten 12 mg (94%) **3**.

d) *Aus 42*. Die Lösung von 39 mg (0,165 mmol) **42** (s. unten) in 2 ml trockenem Äther wurde unter Ar mit 8 mg (0,21 mmol)  $LiAlH_4$  versetzt und 1 Std. bei RT. gerührt. Nach Hydrolyse bei 0° wurde mit 1 ml 2N  $H_2SO_4$  angesäuert und 2 Std. bei 0° gerührt. Nach Aufarbeitung mit  $CH_2Cl_2$  und sorgfältigem Abdampfen des Lösungsmittels sowie Filtrieren des farblosen öligen Rohprodukts (27 mg) an 18 g Kieselgel in  $CH_2Cl_2/CH_3OH$  19:1 resultierten 24 mg (81%) **3**.

*Herstellung von syn<sup>3,12,3,3</sup>-Dichlor-11-oxapentacyclo[6.4.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>5,12</sup>.0<sup>6,10</sup>]dodecan-7-on (28)*. Das Gemisch von 987 mg (6,09 mmol) **29** [1], 57 mg (0,25 mmol) Triäthylbenzylammoniumchlorid, 6 ml Benzol und 54 g 50proz. wässriger NaOH-Lösung wurde bei RT. unter kräftigem Rühren innert ca. 3 Std. langsam mit 10,5 ml (131 mmol)  $CHCl_3$ <sup>15</sup> und nach 20 Std. mit weiteren 2 ml (25 mmol)  $CHCl_3$  versetzt. Nach 43 Std. wurde mit  $CHCl_3$  verdünnt, durch *Celite* filtriert und der Rückstand gründlich mit  $CHCl_3$  gewaschen. Nach Aufarbeitung des Filtrats mit  $CHCl_3$  und Chromatographie des Rohprodukts an 55 g Kieselgel in Benzol/Essigester 4:1 resultierten 1,361 g (91%) **28**, Smp. 137° nach Umkristallisation aus  $CH_2Cl_2$ /Hexan und Sublimation bei 75°/0,01 Torr. - UV. ( $CH_3CN$ ): 292 (44), 304 S (ca. 30). - IR. ( $CCl_4$ ): 3045w, 2865w, 1808w, 1760s, 1447w, 1368m, 1312w, 1300w, 1290w, 1272w, 1251w, 1236w, 1191w, 1173w, 1115s, 1090s, 1069w, 1050m, 1028m, 994m, 973w, 942m, 915w, 890m, 873m, 672w, 642w. - <sup>1</sup>H-NMR.: 1,71 ( $d \times t$ ,  $J(9endo,9exo)=12,5$ ,  $J(8,9exo)=J(9exo,10)=3$ , ferner  $J(9exo,12) \leq 1$ ,  $Hexo-C(9)$ ); 2,10 und 2,20 (2 d, je  $J(2endo,4endo)=7$ ,  $Hendo-C(2)$  und  $Hendo-C(4)$ ); 2,18 (d,  $J(9endo,9exo)=12,5$ ,  $Hendo-C(9)$ ); 2,5-2,75 (m,  $w_{1/2} \approx 6$ , H-C(1) und H-C(8)); 2,90 ( $d \times d$ ,  $J(5,6)=8$ ,  $J(6,10)=4$ , ferner  $J(6,8) < 2$ , H-C(6)); 3,04 ( $d \times d$ ,  $J(5,6)=8$ ,  $J(5,12)=4$ , H-C(5)); 4,77 ( $d \times d$ ,  $J(6,10)=4$ ,  $J(9exo,10)=3$ , ferner  $J(8,10) \leq 1$ , H-C(10)); 5,17 (m,  $w_{1/2} \approx 10$ , H-C(12)). - MS. (A): 248 (27), 246 (13), 244 (19,  $M^+$ ), 218 (10), 216 (15), 211 (3), 209 (10),

165 (16), 150 (28), 148 (47), 127 (38), 125 (100), 117 (25), 115 (47), 113 (54), 104 (10), 99 (8), 91 (20), 89 (14), 82 (39), 81 (52), 77 (39), 69 (22), 65 (15), 63 (17), 55 (24), 51 (25), 39 (35).

$C_{11}H_{10}ClO_2$  (245,16) Ber. C 53,90 H 4,11 Cl 28,93% Gef. C 53,90 H 4,15 Cl 28,82%

*Thermolyse des Dichlorcarbenaddukts 28.* a) *Ohne Lösungsmittel.* In einem zugeschmolzenen Glasrohr wurden 434 mg (1,77 mmol) **28** 30 Min. auf 170° erhitzt. Es resultierten 420 mg (97%) **30/31** im Verhältnis von ca. 1,3:1<sup>16</sup>), welches durch Chromatographie an 55 g Kieselgel in Pentan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/AcOEt 10:9:1 teilweise aufgetrennt wurde. *10exo,11-Dichlor-7-oxatetracyclo[6.4.0.0<sup>2.6</sup>.0<sup>4.9</sup>]-dodec-11-en-3-on (30)*, Smp. 167–168° nach Umkristallisation aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CCl<sub>4</sub>. - UV.: 287 (33). - IR.: 2860w, 1755s, 1715w, 1635w, 1445w, 1368m, 1345w, 1322m, 1304w, 1294w, 1275w, 1185w, 1163w, 1137w, 1117m, 1090w, 1075m, 1063s, 1035m, 1026m, 1007s, 1000w, 982m, 964m, 928w, 902s, 894s, 869m, 848m. - <sup>1</sup>H-NMR.: 1,74 (*d* × *t*, *J*(*Sendo*,*5exo*) = 13, *J*(4,*5exo*) = *J*(*5exo*,6) ≈ 4, ferner *J*(*5exo*,8) ≤ 1, *Hexo*-C(5)); 2,18 (*d*, *J*(*Sendo*,*5exo*) = 13, *Hendo*-C(5)); 2,54 (*m*, *w*<sub>1/2</sub> ≈ 9, *H*-C(4)); 2,7–3,0 (*m*, *H*-C(2) und *H*-C(9)); 3,27 (*d* × *d* × *d* × *d*, *J*(1,2) = 8, *J*(1,12) = 6, *J*(1,8) = 3,5, *J*(1,9) ≈ 2, *H*-C(1)); 4,39 (*d*, *J*(9,10endo) = 2, *Hendo*-C(10)); 4,70 (*t*, *J*(1,8) = *J*(8,9) = 3,5, ferner *J*(*5exo*,8) ≤ 1, *H*-C(8)); 4,87 (*t* × *d*, *J*(2,6) = *J*(*5exo*,6) ≈ 4, *J*(4,6) = 2, *H*-C(6)); 6,02 (*d*, *J*(1,12) = 6, *H*-C(12)). - MS. (B, <90°): 248 (2), 246 (14), 244 (20, *M*<sup>+</sup>, C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), 211 (4), 209 (11), 167 (9), 165 (20), 127 (36), 125 (100), 117 (15), 115 (19), 113 (5), 104 (11), 103 (10), 81 (28), 77 (16), 51 (16), 39 (15).

*11,12exo-Dichlor-7-oxatetracyclo[6.4.0.0<sup>2.6</sup>.0<sup>4.9</sup>]-dodec-10-en-3-on (31)*, Smp. 211–212° nach Umkristallisation aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CCl<sub>4</sub>. - UV.: 295 (40). - IR.: 2860w, 1752s, 1715w, 1633w, 1443w, 1364w, 1340w, 1318w, 1310m, 1294w, 1284w, 1185w, 1168w, 1118m, 1074s, 1056s, 1033w, 1021s, 1003m, 983m, 962m, 937m, 902m, 895s, 867w, 839m, 649w. - <sup>1</sup>H-NMR.: 1,86 (*d* × *t*, *J*(*Sendo*,*5exo*) = 13, *J*(4,*5exo*) = *J*(*5exo*,6) = 3,5, ferner *J*(*5exo*,8) ≤ 1, *Hexo*-C(5)); 2,26 (*d*, *J*(*Sendo*,*5exo*) = 13, *Hendo*-C(5)); 2,58 (*m*, *w*<sub>1/2</sub> ≈ 9, *H*-C(4)); 2,75–3,5 (*m*, *H*-C(2) und *H*-C(9)); 3,36 (*d* × *d* × *d*, *J*(1,2) = 8, *J*(1,8) = 3,5, *J*(1,9) = 3, ferner *J*(1,12endo) < 1, *H*-C(1)); 4,55 (*t*, *J*(1,8) = *J*(8,9) = 3,5, ferner *J*(*5exo*,8) ≤ 1, *H*-C(8)); 4,76 (*m*, *w*<sub>1/2</sub> ≈ 2, u.a. *J*(1,12endo) < 1, *Hendo*-C(12)); 4,85 (*t* × *d*, *J*(2,6) = *J*(*5exo*,6) = 3,5, *J*(4,6) = 2, *H*-C(6)); 5,96 (*d*, *J*(9,10) = 7, *H*-C(10)). - MS. (B, <100°): 248 (6), 246 (35), 244 (54, *M*<sup>+</sup>, C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), 230 (1), 228 (7), 226 (10), 211 (7), 209 (22), 202 (6), 200 (8), 193 (3), 191 (10), 181 (16), 178 (16), 176 (24), 167 (9), 165 (19), 163 (11), 150 (38), 148 (62), 145 (18), 128 (15), 127 (22), 125 (49), 117 (35), 115 (58), 113 (53), 103 (10), 99 (10), 97 (15), 91 (26), 89 (20), 82 (100), 81 (52), 77 (48), 75 (15), 73 (10), 69 (52), 65 (19), 63 (23), 55 (29), 51 (28), 41 (13), 39 (36).

b) *In Chlorbenzol.* Die Lösung von 193 mg (0,79 mmol) **28** in 5 ml Chlorbenzol wurde 3 Tage unter Rückfluss erhitzt. Nach Eindampfen i.HV. und Chromatographieren des Rückstands an 35 g Kieselgel in Pentan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/AcOEt 10:9:1 resultierten 6 mg (3%) **31**, 135 mg (70%) **31/30** sowie 39 mg (20%) **30**.

c) *In AcOH.* Die Lösung von 284 mg (1,16 mmol) **28** in 15 ml AcOH wurde 40 Std. unter Rückfluss erhitzt. Abdampfen von AcOH i.HV. und Chromatographieren des Rückstands an 35 g Kieselgel in Benzol/Essigester 4:1 lieferte 231 mg (81%) **30/31** (ca. 1,6:1<sup>16</sup>) und 33 mg (11%) **32/33** (ca. 3,7:1<sup>16</sup>). Die Ester **32** und **33** liessen sich durch fraktionierte Kristallisation aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexan trennen. *Essigsäure-[11-chlor-3-oxo-7-oxatetracyclo[6.4.0.0<sup>2.6</sup>.0<sup>4.9</sup>]-dodec-11-en-10exo-yl]ester (32)*, Smp. 167° nach Sublimation bei 95°/0,003 Torr. - UV.: 290 (27). - IR. (CCl<sub>4</sub>): 3050w, 2860w, 1757s, 1747s, 1645w, 1447w, 1373m, 1355w, 1322w, 1293w, 1277w, 1225s, 1185w, 1165w, 1122m, 1097w, 1075m, 1067s, 1025s, 1009s, 996m, 965m, 927w, 919m, 902m, 890w, 872w, 847w, 665w. - <sup>1</sup>H-NMR.: 1,74 (*d* × *t*, *J*(*Sendo*,*5exo*) = 13, *J*(4,*5exo*) = *J*(*5exo*,6) ≈ 4, ferner *J*(*5exo*,8) ≤ 1, *Hexo*-C(5)); 2,13 (*s*, CH<sub>3</sub>COO*exo*-C(10)); 2,14 (*d*, *J*(*Sendo*,*5exo*) = 13, *Hendo*-C(5)); 2,5–2,65 (*m*, *w*<sub>1/2</sub> ≈ 7, *H*-C(4) und *H*-C(9)); 2,83 (*d* × *d* × *d*, *J*(1,2) = 8, *J*(2,6) = 4, *J*(2,4) ≤ 2, *H*-C(2)); 3,26 (*d* × *d* × *d* × *d*, *J*(1,2) = 8, *J*(1,12) = 6,5, *J*(1,8) = 3,5, *J*(1,9) ≈ 2, *H*-C(1)); 4,41 (*m*, *w*<sub>1/2</sub> ≈ 8, u.a. *J*(1,8) = 3,5, *H*-C(8)); 4,85 (*t*, *J*(2,6) = *J*(*5exo*,6) = 4, ferner *J*(4,6) ≤ 2, *H*-C(6)); 5,22 (*d*, *J*(9,10endo) = 1,5, *Hendo*-C(10)); 6,12 (*d*, *J*(1,12) = 6,5, *H*-C(12)). - MS. (A): 270 (<1), 268 (2, *M*<sup>+</sup>), 228 (13), 226 (39), 210 (3), 208 (8), 200 (1), 198 (3), 191 (3), 173 (14), 145 (23), 144 (15), 125 (13), 117 (15), 115 (17), 91 (11), 82 (17), 81 (17), 77 (17), 65 (10), 55 (12), 51 (12), 43 (100), 39 (17).

$C_{13}H_{13}ClO_4$  (268,70) Ber. C 58,11 H 4,88 Cl 13,20% Gef. C 58,32 H 4,95 Cl 13,31%

*Essigsäure-[11-chor-3-oxo-7-oxatetracyclo[6.4.0.0<sup>2.6</sup>.0<sup>4.9</sup>]-dodec-10-en-12exo-yl]ester (33)*, Smp. 200–201°, nach Sublimation bei 90°/0,01 Torr. - UV.: 297 (34). - IR. (CCl<sub>4</sub>): 3050w, 2860w, 1758s,

1750s, 1645w, 1445w, 1370m, 1347w, 1317w, 1305w, 1230s, 1189m, 1168w, 1127w, 1078m, 1062s, 1034s, 1011w, 988m, 960w, 939m, 920w, 898m. - <sup>1</sup>H-NMR.: 1,85 ( $d \times t$ ,  $J(\text{Sendo}, \text{Sexo}) = 13$ ,  $J(4, \text{Sexo}) = J(\text{Sexo}, 6) = 3,5$ , ferner  $J(\text{Sexo}, 8) \leq 1$ ,  $\text{Hexo}-\text{C}(5)$ ); 2,14 (s,  $\text{CH}_3\text{COOexo}-\text{C}(12)$ ); 2,21 (d,  $J(\text{Sendo}, \text{Sexo}) = 13$ ,  $\text{Hendo}-\text{C}(5)$ ); 2,58 (m,  $w_{1/2} \approx 8$ ,  $\text{H}-\text{C}(4)$ ); 2,75-3,0 (m,  $w_{1/2} \approx 7$ ,  $\text{H}-\text{C}(1)$ ,  $\text{H}-\text{C}(2)$  und  $\text{H}-\text{C}(9)$ ); 4,38 (m,  $w_{1/2} \approx 8$ ,  $\text{H}-\text{C}(8)$ ); 4,80 (m,  $w_{1/2} \approx 7$ ,  $\text{H}-\text{C}(6)$ ); 5,56 (m,  $w_{1/2} \approx 2$ ,  $\text{Hendo}-\text{C}(12)$ ); 6,06 (d,  $J(9, 10) = 7$ ,  $\text{H}-\text{C}(10)$ ). - MS. (A): 270 (3), 268 (8,  $M^+$ ), 252 ( $\leq 1$ ), 250 ( $< 1$ ), 228 (15), 226 (46), 210 (5), 208 (14), 191 (4), 153 (10), 144 (24), 132 (11), 130 (34), 117 (11), 115 (15), 95 (19), 83 (42), 82 (35), 81 (17), 77 (14), 55 (14), 43 (100), 39 (14).

$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{ClO}_4$  (268,70) Ber. C 58,10 H 4,88 Cl 13,02% Gef. C 58,09 H 4,85 Cl 13,15%

d) In *AcOH* mit *AcOAg*. Das Gemisch von 122 mg (0,5 mmol) **28**, 310 mg (1,85 mmol) *AcOAg* und 1 ml *AcOH* wurde im zugeschmolzenen Glasrohr 2 Std. auf 200° erhitzt. Nach Abdampfen von *AcOH* i.HV. wurde der Rückstand in  $\text{CHCl}_3$  aufgenommen und die von den Silber-salzen abfiltrierte Lösung wie üblich aufgearbeitet. Es resultierten 118 mg (88%) **32/33** (ca. 1,5:1<sup>16</sup>).

e) In *2-Methoxyäthanol*. Die Lösung von 507 mg (2,07 mmol) **28** in 15 ml *2-Methoxyäthanol* (Sdp. 124°) wurde 3 Std. unter Rückfluss erhitzt. Abdampfen des Lösungsmittels i.HV. und Chromatographieren des Rückstands an 70 g Kieselgel in *Benzol/AcOEt* 4:1 lieferten 422 mg (83%) **30/31** (ca. 1,2:1<sup>16</sup>).

*Thermolyse* von **30**. Die Lösung von 33 mg (0,13 mmol) **30** in 3 ml *Chlorbenzol* wurde 8 Tage unter Rückfluss erhitzt (Ölbad 160°). Nach Abdampfen des Lösungsmittels und Filtration durch 10 g Kieselgel in *Cyclohexan/AcOEt* 1:1 resultierten 29 mg (88%) **30/31** im Verhältnis von ca. 10:1<sup>16</sup>. Nach den ersten 4 Tagen war im Gemisch nur unverändertes **30** nachgewiesen worden (mittels <sup>1</sup>H-NMR.; s. *Tab.*).

*Thermolyse* von **31**. Behandlung von 30 mg (0,12 mmol) **31** wie oben für **30** ergab nach 31 Tagen (Ölbad 160°) 25 mg (83%) **30/31** im Verhältnis von 3,5:1<sup>16</sup>; s. auch *Tabelle*.

*Behandlung der Dichloride **30** und **31** mit *AcOAg* in *AcOH**. Die Lösung von 674 mg (2,75 mmol) **30/31** (ca. 2:1) in ca. 20 ml *AcOH* wurde mit 918 mg (5,5 mmol) *AcOAg* versetzt und 6 Std. unter Rückfluss erhitzt. Nach Filtration durch *Celite*, Aufarbeitung des Filtrats mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und Chromatographie des Rohprodukts an 55 g Kieselgel in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$  9:1 resultierten 511 mg (69%) **32/33** (ca. 1:2), aus welchen durch fraktionierte Kristallisation in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexan}$  84 mg **32** und 273 mg **33** rein erhalten wurden.

*Herstellung von 11-Chlor-1-methoxy-5,13-dioxapentacyclo[6.5.0.0<sup>2.6</sup>.0<sup>3.12</sup>.0<sup>4.9</sup>]tridec-10-en (**34**)*. Die Lösung von 20 mg (0,08 mmol) **31** in 5 ml  $\text{CH}_3\text{OH}$  wurde mit ca. 3 mg *p-TsOH* versetzt, 3 Tage unter Rückfluss erhitzt, dann mit 1 Tropfen 10proz. methanolischer  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung versetzt und weitere 7 Tage erhitzt. Nach Extraktion mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Waschen der organischen Phase 2mal mit ges.  $\text{NaHCO}_3$ - und 1mal mit ges.  $\text{NaCl}$ -Lösung, Abdampfen des Lösungsmittels und Chromatographieren des Rohprodukts an 15 g Kieselgel in *Cyclohexan/AcOEt* 2:1 resultierten 10 mg (51%) **34**. Smp. 77-78° nach Sublimation bei 62°/0,35 Torr. - IR. ( $\text{CCl}_4$ ): 3065w, 2870w, 2845m, 1638m, 1467w, 1448m, 1345s, 1300m, 1280w, 1267w, 1240m, 1223w, 1214w, 1183m, 1164m, 1122s, 1087s, 1071m, 1058s, 1048s, 1033m, 1021m, 998s, 962s, 950s, 932m, 910m, 894m, 891m, 873w, 846w, 674m, 655w. - <sup>1</sup>H-NMR. ( $\text{CCl}_4$ ): 1,71 (d,  $J(\text{Tendo}, \text{Texo}) = 11$ ,  $\text{Hendo}-\text{C}(7)$ ); 2,02 ( $d \times t$ ,  $J(\text{Tendo}, \text{Texo}) = 11$ ,  $J(6, \text{Texo}) = J(\text{Texo}, 8) = 4$ ,  $\text{Hexo}-\text{C}(7)$ ); 2,10 (m,  $w_{1/2} \approx 6$ ,  $\text{H}-\text{C}(8)$ ); 2,61 (m,  $w_{1/2} \approx 15$ , u.a.  $J(9, 10) = 8$ ,  $\text{H}-\text{C}(9)$ ); 2,9-3,3 (m,  $\text{H}-\text{C}(2)$  und  $\text{H}-\text{C}(3)$ ); 3,28 (s,  $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}(1)$ ); 3,93 (m,  $w_{1/2} \approx 11$ ,  $\text{H}-\text{C}(4)$ ); 4,46 ( $d \times d$ ,  $J(3, 12) = 6$ ,  $J(10, 12) = 3$ ,  $\text{H}-\text{C}(12)$ ); ca. 4,45 (m,  $w_{1/2} \approx 12$ ,  $\text{H}-\text{C}(6)$ ); 6,08 ( $d \times d$ ,  $J(9, 10) = 8$ ,  $J(10, 12) = 3$ ,  $\text{H}-\text{C}(10)$ ). - MS. (B, 80°): 242 (19), 240 (57,  $M^+$ ,  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{ClO}_3$ ), 224 (2), 222 (6), 213 (2), 211 (7), 210 (4), 208 (10), 205 (16), 186 (22), 184 (62), 180 (15), 173 (18), 163 (23), 152 (33), 145 (60), 138 (35), 128 (45), 125 (37), 117 (89), 115 (100), 113 (41), 103 (44), 100 (21), 96 (65), 91 (60), 81 (59), 77 (73), 68 (38), 65 (52), 59 (38), 55 (39), 51 (52), 41 (34), 39 (68).

*Herstellung von 7-Oxatetracyclo[6.4.0.0<sup>2.6</sup>.0<sup>4.9</sup>]dodecan-3-on (**35**)*. Die Lösung von 39 mg (0,16 mmol) **30** in 5 ml  $\text{CH}_3\text{OH}$  und 25 mg 10proz.  $\text{Pd}/\text{CaCO}_3$  wurden bei RT. 20 Min. unter  $\text{H}_2$  gerührt. Nach Zugabe von ca. 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Filtration durch *Celite* und Aufarbeitung des Filtrats mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  resultierten 28 mg (99%) **35**. Smp. 163-164° nach Sublimation bei 36°/0,005 Torr. - UV.: 291 (30). - IR. ( $\text{CCl}_4$ ): 2855m, 1748s, 1476m, 1445m, 1366w, 1345w, 1330m, 1314w, 1288m, 1275m, 1265w, 1224w, 1190m, 1165m, 1153w, 1132m, 1100w, 1091m, 1080s, 1041s, 1020m, 1006m, 977w, 954m, 948w, 920m, 887s, 880w, 860m, 840m, 648w. - <sup>1</sup>H-NMR. ( $\text{CCl}_4$ ): 1,1-2,2 (m, 2  $\text{H}-\text{C}(10)$ ,

2H-C(11) und 2H-C(12)); 1,63 ( $d \times t$ ,  $J(\text{Sendo}, \text{Sexo}) = 12$ ,  $J(4, \text{Sexo}) = J(\text{Sexo}, 6) \approx 3.5$ , ferner  $J(\text{Sexo}, 8) \leq 1$ ,  $\text{Hexo}-\text{C}(5)$ ); 2,08 ( $d$ ,  $J(\text{Sendo}, \text{Sexo}) = 12$ ,  $\text{Hendo}-\text{C}(5)$ ); 2,2-2,4 ( $m$ ,  $w_{1/2} \approx 10$ , H-C(4) und H-C(9)); 2,51 ( $d \times d \times d$ ,  $J(1,2) = 8$ ,  $J(2,6) = 4.5$ ,  $J(2,4) \approx 2$ , H-C(2)); 2,68 ( $m$ ,  $w_{1/2} \approx 13$ , u.a.  $J(1,2) = 8$ ,  $J(1,8) \approx 3.5$ , H-C(1)); 3,87 ( $t$ ,  $J(1,8) = J(8,9) \approx 3.5$ , ferner  $J(\text{Sexo}, 8) \leq 1$ , H-C(8)); 4,59 ( $d \times d \times d$ ,  $J(2,6) = 4.5$ ,  $J(\text{Sexo}, 6) = 3.5$ ,  $J(4,6) = 2$ , H-C(6)). - MS. (A): 178 (97,  $M^+$ ), 160 (1), 150 (15), 136 (98), 121 (55), 117 (9), 107 (100), 95 (20), 94 (19), 93 (20), 91 (26), 82 (43), 81 (48), 79 (45), 67 (29), 55 (23), 53 (27), 41 (38), 39 (38).

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$  (178.23) Ber. C 74,13 H 7,92% Gef. C 73,85 H 7,81%

*Herstellung von Essigsäure-[3-oxo-7-oxatetracyclo[6.4.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>4,9</sup>]dodec-10exo-yl]ester (36).* Die Lösung von 91 mg (0,34 mmol) **32** in 7 ml  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$  6:1 wurde mit 50 mg 10proz. Pd/CaCO<sub>3</sub> 40 Min. bei RT. unter H<sub>2</sub> gerührt. Nach Verdünnen mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Filtration durch *Celite*, Aufarbeitung des Filtrats mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und Chromatographie des Rohprodukts (80 mg) an 20 g Kieselgel in Äther/Hexan 3:1 resultierten nebst 16 mg (26%) **35** 56 mg (70%) **36**. Smp. von **36** 99° nach Umkristallisation aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexan}$ . - IR. (CCl<sub>4</sub>): 2865w, 1750s, 1461m, 1445m, 1375m, 1361w, 1340w, 1322w, 1291w, 1240s, 1193w, 1171m, 1149w, 1132m, 1084s, 1076s, 1048m, 1027s, 1010s, 972m, 962w, 946w, 929w, 899m, 873w, 862w, 849w, 838w, 668w, 640w, 608w. - <sup>1</sup>H-NMR.: 1,4-2,1 ( $m$ , 2H-C(11) und 2H-C(12)); 1,75 ( $d \times t$ ,  $J(\text{Sendo}, \text{Sexo}) = 12,5$ ,  $J(4, \text{Sexo}) = J(\text{Sexo}, 6) \approx 4$ , ferner  $J(\text{Sexo}, 8) \leq 1$ ,  $\text{Hexo}-\text{C}(5)$ ); 2,05 ( $s$ ,  $\text{CH}_3\text{COOexo}-\text{C}(10)$ ); 2,17 ( $d$ ,  $J(\text{Sendo}, \text{Sexo}) = 12,5$ ,  $\text{Hendo}-\text{C}(5)$ ); 2,45 ( $m$ ,  $w_{1/2} \approx 9$ , H-C(4)); 2,5-2,95 ( $m$ , H-C(1), H-C(2) und H-C(9)); 4,37 ( $m$ ,  $w_{1/2} \approx 8$ , H-C(8)); 4,74 ( $t \times d$ ,  $J(2,6) = J(\text{Sexo}, 6) \approx 4$ ,  $J(4,6) \leq 2$ , H-C(6)); 5,06 ( $m$ ,  $w_{1/2} \approx 6$ ,  $\text{Hendo}-\text{C}(10)$ ). - MS. (A): 236 (8,  $M^+$ ,  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_4$ ), 208 (<1), 193 (1), 176 (100), 148 (41), 147 (52), 133 (36), 132 (31), 120 (19), 119 (24), 107 (16), 91 (26), 81 (17), 79 (17), 77 (14), 43 (49), 41 (13), 39 (10).

*Herstellung von 11-Chlor-10exo-hydroxy-7-oxatetracyclo[6.4.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>4,9</sup>]dodec-11-en-3-on (37).* Die Lösung von 53 mg (0,20 mmol) **32** in 5 ml methanolischer K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung<sup>24</sup> wurde 30 Min. bei RT. gerührt, mit 2N HCl (wässrig) neutralisiert, i.V. zur Hälfte eingengt und mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgearbeitet. Es resultierten 44 mg (98%) **37** vom Smp. 172° (nach Umkristallisation aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexan}$  und Sublimation bei 86°/0,01 Torr). - UV.: 290 (28). - IR.: 3590m, 3400w br., 2865w, 1752s, 1644m, 1445w, 1352w, 1325w, 1120m, 1075m, 1060s, 1039m, 1011m, 1000s, 965m, 924m, 904s, 850m. - <sup>1</sup>H-NMR.: 1,75 ( $d \times t$ ,  $J(\text{Sendo}, \text{Sexo}) = 12,5$ ,  $J(4, \text{Sexo}) = J(\text{Sexo}, 6) \approx 4$ , ferner  $J(\text{Sexo}, 8) \leq 1$ ,  $\text{Hexo}-\text{C}(8)$ ); 2,18 ( $d$ ,  $J(\text{Sendo}, \text{Sexo}) = 12,5$ ,  $\text{Hendo}-\text{C}(5)$ ); 2,46 ( $m$ ,  $w_{1/2} \approx 9$ , H-C(4)); 2,67 ( $m$ ,  $w_{1/2} \approx 7$ , H-C(9)); 2,78 ( $m$ ,  $w_{1/2} \approx 7$ ,  $\text{HOexo}-\text{C}(10)$ ); 2,81 ( $d \times d \times d$ ,  $J(1,2) = 8$ ,  $J(2,6)$  ca. 4,  $J(2,4) = 2$ , H-C(2)); 3,21 ( $d \times d \times d \times d$ ,  $J(1,2) = 8$ ,  $J(1,12) = 6,5$ ,  $J(1,8) = 3,5$ ,  $J(1,9) \approx 2$ , H-C(1)); 4,05 ( $m$ ,  $w_{1/2} \approx 7$ , mit D<sub>2</sub>O:  $d$ ,  $J(9, 10\text{endo}) = 1,5$ ,  $\text{Hendo}-\text{C}(10)$ ); 4,51 ( $t$ ,  $J(1,8) = J(8,9) = 3,5$ , ferner  $J(\text{Sexo}, 8) \leq 1$ , H-C(8)); 4,85 ( $t \times d$ ,  $J(2,6) = J(\text{Sexo}, 6) \approx 4$ ,  $J(4,6) \leq 2$ , H-C(6)); 5,98 ( $d$ ,  $J(1,12) = 6,5$ , H-C(12)). - MS. (B, 95°): 228 (24), 226 (71,  $M^+$ ), 210 (4), 208 (11), 200 (11), 198 (32), 191 (32), 182 (29), 173 (13), 163 (18), 147 (46), 145 (51), 130 (38), 125 (73), 117 (65), 115 (45), 107 (100), 95 (56), 91 (44), 81 (75), 79 (61), 77 (62), 65 (40), 55 (49), 53 (33), 51 (40), 41 (35), 39 (59).

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{ClO}_3$  (226,67) Ber. C 58,29 H 4,89 Cl 15,64% Gef. C 58,28 H 5,00 Cl 15,41%

*Herstellung von 10exo-Hydroxy-7-oxatetracyclo[6.4.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>4,9</sup>]dodecan-3-on (38).* Die Lösung von 47 mg (0,21 mmol) **37** in 3 ml  $\text{CH}_3\text{OH}$  wurde mit 30 mg 10proz. Pd/CaCO<sub>3</sub> 85 Min. bei RT. unter H<sub>2</sub> gerührt. Nach Verdünnen mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Filtrieren durch *Celite*, Eindampfen des Filtrats und Chromatographieren des Rohprodukts an 15 g Kieselgel in Benzol/Essigester 1:9 resultierten 2 mg (5%) **35** und 38 mg (94%) **38**. Smp. von **38** 197-198° nach Umkristallisation aus Äther/Hexan. - UV.: 290 (35). - IR.: 3610m, 3455m br., 2865m, 1742s, 1460m, 1445m, 1350w, 1340w, 1318w, 1290w, 1169m, 1160m, 1117m, 1084s, 1025m, 1010m, 982s, 970m, 955m, 934m, 920s, 895s, 879w, 858w, 843w, 832w. - <sup>1</sup>H-NMR.: 1,2-2,3 ( $m$ , 2H-C(11) und 2H-C(12)); 1,75 ( $d \times t$ ,  $J(\text{Sendo}, \text{Sexo}) = 12,5$ ,  $J(4, \text{Sexo}) = J(\text{Sexo}, 6) = 3,5$ , ferner  $J(\text{Sexo}, 8) \leq 1$ ,  $\text{Hexo}-\text{C}(5)$ ); 1,83 ( $m$ ,  $w_{1/2} \approx 2$ ,  $\text{HOexo}-\text{C}(10)$ ); 2,18 ( $d$ ,  $J(\text{Sendo}, \text{Sexo}) = 12,5$ ,  $\text{Hendo}-\text{C}(5)$ ); 2,40 ( $m$ ,  $w_{1/2} \approx 10$ , H-C(4)); 2,53 ( $m$ ,  $w_{1/2} \approx 11$ , H-C(9)); 2,55-2,95 ( $m$ , H-C(1) und H-C(2)); 4,08 ( $m$ ,  $w_{1/2} \approx 7$ ,  $\text{Hendo}-\text{C}(10)$ ); 4,52 ( $t$ ,  $J(1,8) = J(8,9) = 3,5$ , ferner  $J(\text{Sexo}, 8) \leq 1$ , H-C(8)); 4,71 ( $m$ ,  $w_{1/2} \approx 7$ , u.a.  $J(2,6) \approx 4$ ,  $J(\text{Sexo}, 6) = 3,5$ , H-C(6)). - MS. (A):

<sup>24</sup>) Hergestellt aus 15 g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 150 ml H<sub>2</sub>O und 750 ml CH<sub>3</sub>OH.

194 (94,  $M^+$ ,  $C_{11}H_{14}O_3$ ), 176 (22), 166 (12), 152 (98), 148 (32), 147 (33), 137 (16), 134 (60), 122 (38), 121 (50), 119 (34), 107 (75), 105 (25), 95 (49), 91 (74), 86 (15), 81 (100), 79 (71), 77 (47), 67 (49), 57 (27), 55 (56), 53 (41), 41 (64), 39 (59).

Herstellung von *p*-Toluolsulfonsäure- $\beta$ -3-oxo-7-oxatetracyclo[6.4.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>4,9</sup>]dodec-10-oxo-yl]ester (39).

Die Lösung von 32 mg (0,16 mmol) **38** in 1 ml Pyridin wurde mit 90 mg (0,47 mmol) *p*-TsCl und nach 24 Std. mit weiteren 50 mg (0,26 mmol) *p*-TsCl versetzt und 42 Std. bei RT. gerührt. Zugabe von Eis, 20 Min. Stehenlassen bei 0°, Abfiltrieren des Niederschlags und Waschen mit  $H_2O$  lieferten 41 mg (71%) **39**. Ansäuern des wässrigen Filtrats mit 2N  $H_2SO_4$  und Extraktion mit  $CHCl_3$  brachten weitere 10 mg (17%) **39**, Smp. 140–141°. - IR.: 2865<sub>w</sub>, 1750<sub>s</sub>, 1600<sub>m</sub>, 1495<sub>w</sub>, 1460<sub>m</sub>, 1445<sub>m</sub>, 1370<sub>s</sub>, 1358<sub>s</sub>, 1309<sub>w</sub>, 1292<sub>w</sub>, 1262<sub>w</sub>, 1175<sub>s</sub>, 1132<sub>w</sub>, 1099<sub>m</sub>, 1087<sub>m</sub>, 1072<sub>m</sub>, 1041<sub>w</sub>, 1021<sub>w</sub>, 1010<sub>m</sub>, 989<sub>w</sub>, 960<sub>m</sub>, 913<sub>s</sub>, 894<sub>s</sub>, 855<sub>m</sub>, 842<sub>m</sub>, 828<sub>w</sub>. -  $^1H$ -NMR.: 1,4–2,2 (*m*, 2 H–C(11), 2 H–C(12) und *Hexo*–C(5)); 2,12 (*d*,  $J$ (*Sendo*,*Sexo*) = 12,5, *Hendo*–C(5)); 2,31 (*m*,  $w^{1/2} \approx 10$ , H–C(4)); 2,42 (*s*,  $CH_3C_6H_4SO_3$ exo–C(10)); 2,5–2,9 (*m*, H–C(1), H–C(2) und H–C(9)); 4,39 (*m*,  $w^{1/2} \approx 8$ , H–C(8)); 4,55–4,8 (*m*,  $w^{1/2} \approx 8$ , H–C(6) und *Hendo*–C(10)); 7,2–7,4 und 7,65–7,85 (2 *m*, je 2 H,  $CH_3C_6H_4SO_3$ exo–C(10)). - MS. (B, 115°): 348 (1,  $M^+$ ,  $C_{18}H_{20}O_5S$ ), 193 (1), 176 (100), 158 (12), 148 (27), 147 (33), 134 (36), 133 (25), 132 (27), 120 (17), 119 (17), 108 (26), 107 (23), 91 (88), 82 (33), 80 (77), 79 (60), 77 (32), 65 (32), 55 (20), 53 (17), 51 (15), 41 (32), 39 (37).

Herstellung von Essigsäure- $\beta$ -endo-hydroxy-7-oxatetracyclo[6.4.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>4,9</sup>]dodec-10-oxo-yl]ester (40).

Die Lösung von 54 mg (0,23 mmol) **36** in 3 ml trockenem Äther wurde mit 15 mg (0,39 mmol)  $LiAlH_4$  versetzt, 90 Min. bei 0° gerührt, mit 2 ml 2N  $H_2SO_4$  hydrolysiert und weitere 60 Min. bei 0° gerührt. Aufarbeitung mit  $CH_2Cl_2$  und Chromatographie des Rohprodukts an 16 g Kieselgel in  $CH_2Cl_2/CH_3OH$  19:1 und anschliessend an 15 g Kieselgel in Äther lieferten nebst Spuren nicht identifizierter Nebenprodukte 18 mg (33%) **40** vom Smp. 124–125° (in geschlossener Kapillare). - IR. ( $CCl_4$ ): 3630<sub>m</sub>, 3480<sub>m</sub> br., 1733<sub>s</sub>, 1715<sub>m</sub>, 1452<sub>w</sub>, 1308<sub>w</sub>, 1364<sub>m</sub>, 1248<sub>s</sub>, 1182<sub>w</sub>, 1157<sub>w</sub>, 1120<sub>w</sub>, 1104<sub>w</sub>, 1085<sub>w</sub>, 1058<sub>w</sub>, 1031<sub>m</sub>, 1009<sub>m</sub>, 960<sub>m</sub>, 948<sub>m</sub>, 901<sub>m</sub>, 852<sub>w</sub>, 666<sub>w</sub>. -  $^1H$ -NMR.: 1,3–1,7 (*m*, *Hexo*–C(11)); 1,56 (*d*  $\times$  *t*,  $J$ (*Sendo*,*Sexo*) = 12,  $J$ (4,5*exo*) =  $J$ (5*exo*,6)  $\approx$  3,5, *Hexo*–C(5)); 1,78 (*d*,  $J$ (*Sendo*,*Sexo*) = 12, *Hendo*–C(5)); 1,8–2,6 (*m*, H–C(1), H–C(2), H–C(4), H–C(9), *Hendo*–C(11), *Hexo*–C(12) und *HOendo*–C(3)); 2,02 (*s*,  $CH_3COO$ exo–C(10)); 2,82 (*m*,  $w^{1/2} \approx 33$ , u.a.  $J$ (12*endo*,12*exo*)  $\approx$  13,  $J$ (11*endo*,12*endo*) und  $J$ (11*exo*,12*endo*) je  $\approx$  8, *Hendo*–C(12)); 4,09 (*m*,  $w^{1/2} \approx 12$ , u.a.  $J$ (2,3*exo*)  $\approx$  5, *Hexo*–C(3)); 4,36 (*t*,  $J$ (1,8) =  $J$ (8,9)  $\approx$  4, H–C(8)); 4,52 (*m*,  $w^{1/2} \approx 11$ , H–C(6)); 5,44 (*t*,  $J$ (10*endo*,11*endo*) =  $J$ (10*endo*,11*exo*)  $\approx$  8, ferner  $J \leq 1$ , *Hendo*–C(10)). - MS. (A): 238 (<1,  $M^+$ ,  $C_{13}H_{18}O_4$ ), 221 (1), 195 (1), 178 (93), 160 (10), 150 (19), 149 (19), 134 (100), 131 (24), 122 (18), 121 (18), 119 (13), 117 (25), 107 (27), 105 (25), 96 (15), 95 (15), 91 (48), 81 (27), 79 (40), 77 (26), 67 (23), 60 (13), 45 (19), 43 (77), 41 (29), 39 (22).

Herstellung von 4,13-Dioxapentacyclo[6.4.1.0<sup>2,7</sup>.0<sup>3,10</sup>.0<sup>5,9</sup>]tridecan (4). a) Aus **36**. Die Lösung von 17 mg (0,072 mmol) **36** in 2 ml THF<sup>22)</sup> wurde mit 16 mg (0,42 mmol)  $LiAlH_4$  versetzt und 60 Min. bei RT. gerührt. Nach sorgfältiger Hydrolyse mit 0,5 ml 2N  $H_2SO_4$  (wässrig) und Aufarbeitung mit  $CHCl_3$  resultierten 19 mg farbloses Öl, welches in 2 ml Benzol gelöst, mit ca. 10 mg (0,058 mmol) *p*-TsOH versetzt und 11 Std. bei RT. gerührt wurde. Extraktion mit  $CHCl_3$ , Waschen der organischen Phase je 1mal mit ges.  $NaHCO_3$ - und ges.  $NaCl$ -Lösung, Abdampfen des Lösungsmittels und DC. des Rohprodukts an Kieselgel in  $CH_2Cl_2/CH_3OH$  15:1 lieferten 11 mg (91%) **4** als wachsartigen Festkörper. - IR. ( $CCl_4$ ): 2860<sub>m</sub>, 1453<sub>w</sub>, 1444<sub>m</sub>, 1351<sub>m</sub>, 1340<sub>m</sub>, 1311<sub>m</sub>, 1280<sub>w</sub>, 1263<sub>w</sub>, 1238<sub>w</sub>, 1192<sub>m</sub>, 1147<sub>w</sub>, 1116<sub>s</sub>, 1101<sub>m</sub>, 1095<sub>m</sub>, 1074<sub>s</sub>, 1050<sub>s</sub>, 1042<sub>m</sub>, 1032<sub>w</sub>, 988<sub>s</sub>, 950<sub>w</sub>, 928<sub>s</sub>, 906<sub>w</sub>, 873<sub>s</sub>, 848<sub>w</sub>, 695<sub>m</sub>, 665<sub>w</sub>. -  $^1H$ -NMR. ( $CCl_4$ ): 1,32 (*d*  $\times$  *d*  $\times$  *d*,  $J$ (11*endo*,11*exo*) = 13,  $J$ (10,11*exo*) = 11,  $J$ (11*exo*,12*exo*) = 7,5, *Hexo*–C(11)); 1,53 (*d*  $\times$  *t*,  $J$ (6*endo*,6*exo*) = 12,  $J$ (5,6*exo*) =  $J$ (6*exo*,7) = 3, ferner  $J$ (3,6*exo*)  $\leq$  1, *Hexo*–C(6)); 1,6–2,0 (*m*, 2 H–C(12)); 2,00 (*d*,  $J$ (6*endo*,6*exo*) = 12, *Hendo*–C(6)); 2,1–2,6 (*m*, H–C(2), H–C(7), H–C(9), H–C(10) und *Hendo*–C(11)); 3,88 (*m*,  $w^{1/2} \approx 12$ , H–C(3)); 4,13 (*d*  $\times$  *d*,  $J$ (7,8) =  $J$ (8,9)  $\approx$  5, ferner  $J < 1$ , H–C(8)); 4,2–4,4 (*m*, H–C(1) und H–C(5)). - MS. (A): 178 (89,  $M^+$ ,  $C_{11}H_{14}O_2$ ), 160 (3), 149 (11), 134 (100), 131 (16), 122 (26), 105 (23), 96 (20), 91 (50), 81 (35), 79 (42), 77 (28), 67 (28), 41 (31), 39 (32).

b) Aus **39**. Die Lösung von 20 mg (0,057 mmol) **39** in 6 ml trockenem Äther wurde mit 20 mg (0,53 mmol)  $LiAlH_4$  versetzt und 90 Min. bei RT. gerührt. Nach Zugabe von *Celite*, Zerstörung des überschüssigen  $LiAlH_4$  mit möglichst wenig ges.  $(NH_4)_2SO_4$ -Lösung, Verdünnen mit  $CHCl_3$ , 1 Std. Rühren bei RT., Filtrieren durch *Celite*, Eindampfen des Filtrats und Filtrieren des Rohprodukts an 10 g Kieselgel in  $CH_2Cl_2/CH_3OH$  15:1 resultierten 10 mg (98%) **4** als wachsartiger Festkörper vom Smp. 40–42°.

c) *Aus 40*. Die Lösung von 17 mg (0,071 mmol) **40** in 2 ml methanolischer  $K_2CO_3$ -Lösung<sup>24</sup>) wurde 30 Min. bei RT. gerührt, mit 2N  $H_2SO_4$  (wässrig) neutralisiert und mit  $CHCl_3$  aufgearbeitet. Nach Aufnahme des erhaltenen Öls in 2 ml Benzol, wurde mit 15 g (0,087 mmol) *p*-TsOH versetzt und 6 Std. bei RT. gerührt. Extraktion mit  $CHCl_3$ , Waschen der organischen Phase je 1mal mit ges.  $NaHCO_3$ - und ges.  $NaCl$ -Lösung und Abdampfen des Lösungsmittels lieferten 11,5 mg (90%) **4**.

*Herstellung von 11-Chlor-12exo-hydroxy-7-oxatetracyclo[6.4.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>4,9</sup>]dodec-10-en-3-on (41)*. Die Lösung von 53 mg (0,20 mmol) **33** in 3 ml methanolischer  $K_2CO_3$ -Lösung<sup>24</sup>) wurde 1 Std. bei RT. gerührt, mit 2N  $HCl$  (wässrig) neutralisiert und mit  $CH_2Cl_2$  aufgearbeitet. Es resultierten 42 mg (94%) **41** vom Smp. 163°, nach Umkristallisation aus  $CH_2Cl_2$ /Hexan. - UV.: 294 (47). - IR.: 3595m, 3450w br., 2870w, 1763w, 1751s, 1645m, 1445w, 1385w, 1366w, 1345m, 1315m, 1288w, 1262w, 1188m, 1171w, 1139w, 1117m, 1057s, 1044s, 1025m, 991s, 959w, 939m, 900s, 869w, 855w, 838w, 820w, 658m, 608m. - <sup>1</sup>H-NMR.: 1,82 (*d* × *t*, *J*(*Sendo*, *Sexo*) = 13, *J*(4, *Sexo*) = *J*(*Sexo*, 6) = 3,5, ferner *J*(*Sexo*, 8) ≤ 1, *Hexo*-C(5)); 2,21 (*d*, *J*(*Sendo*, *Sexo*) = 13, *Hendo*-C(5)); 2,56 (*m*, *w*<sub>1/2</sub> ≈ 9, *H*-C(4)); 2,7-3,0 (*m*, *H*-C(2), *H*-C(9) und *Hexo*-C(12)); 3,08 (*d* × *d* × *d*, *J*(1,2) = 8, *J*(1,8) ≈ 3,5, *J*(1,9) = 3, *H*-C(1)); 4,3-4,55 (*m*, *w*<sub>1/2</sub> ≈ 2, *H*-C(8) und *Hendo*-C(12)); 4,85 (*t* × *d*, *J*(2,6) = *J*(*Sexo*, 6) = 3,5, *J*(4,6) ≤ 2, *H*-C(6)); 5,98 (*d*, *J*(9,10) = 7, *H*-C(10)). - MS. (B, 100°): 228 (8), 226 (23, *M*<sup>+</sup>), 210 (1), 208 (3), 191 (6), 144 (27), 132 (24), 130 (76), 117 (7), 115 (13), 95 (100), 91 (12), 83 (46), 82 (27), 81 (36), 79 (12), 77 (28), 67 (18), 65 (17), 55 (21), 53 (13), 51 (19), 41 (13), 39 (29).

$C_{11}H_{11}ClO_3$  (226,67) Ber. C 58,29 H 4,89 Cl 15,64% Gef. C 58,35 H 4,95 Cl 15,65%

*Herstellung von Essigsäure-[3-oxo-7-oxatetracyclo[6.4.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>4,9</sup>]dodec-12exo-yl]ester (42)*. Die Lösung von 72 mg (0,27 mmol) **33** in 7 ml  $CH_3OH/H_2O$  6:1 wurde mit 45 mg 10proz.  $Pd/CaCO_3$  45 Min. bei RT. unter  $H_2$  gerührt. Verdünnen mit 8 ml  $CH_2Cl_2$ , Filtration durch *Celite*, Aufarbeitung des Filtrats mit  $CH_2Cl_2$  und Chromatographie des Rohprodukts (61 mg) an 18 g Kieselgel in Äther/Hexan 3:1 lieferten 4 mg (8%) **35** und 51 mg (80%) **42**. Smp. von **42** 122° nach Umkristallisation aus  $CH_2Cl_2$ /Hexan. - IR. ( $CCl_4$ ): 2870m, 1750s, 1464m, 1451w, 1447w, 1372m, 1318w, 1292w, 1270w, 1240s, 1218m, 1195w, 1172m, 1160m, 1135m, 1087s, 1045m, 1030s, 1015m, 985m, 968s, 945m, 925m, 898s, 845w, 701w, 650w, 630w, 610w. - <sup>1</sup>H-NMR.: 1,4-2,1 (*m*, 2 *H*-C(10), 2 *H*-C(11) und *Hexo*-C(5)); 2,07 (*s*,  $CH_3COO$ exo-C(12)); 2,16 (*d*, *J*(*Sendo*, *Sexo*) = 12,5, *Hendo*-C(5)); 2,3-2,6 (*m*, *w*<sub>1/2</sub> ≈ 9, *H*-C(4) und *H*-C(9)); 2,6-2,95 (*m*, *w*<sub>1/2</sub> ≈ 7, *H*-C(1) und *H*-C(2)); 4,26 (*m*, *w*<sub>1/2</sub> ≈ 7, *H*-C(8)); 4,72 (*m*, *w*<sub>1/2</sub> ≈ 8, *H*-C(6)); 5,37 (*m*, *w*<sub>1/2</sub> ≈ 7, *Hendo*-C(12)). - MS. (A): 236 (8, *M*<sup>+</sup>,  $C_{13}H_{16}O_4$ ), 208 (1), 194 (3), 176 (73), 158 (9), 148 (38), 122 (30), 119 (18), 107 (15), 94 (91), 91 (26), 82 (65), 79 (19), 77 (16), 68 (13), 55 (16), 53 (12), 43 (100), 41 (22), 39 (16).

*Herstellung von 12exo-Hydroxy-7-oxatetracyclo[6.4.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>4,9</sup>]dodecan-3-on (43)*. Die Lösung von 33 mg (0,15 mmol) **41** in 3 ml  $CH_3OH$  wurde mit 30 mg 10proz.  $Pd/CaCO_3$  120 Min. bei RT. unter  $H_2$  gerührt. Nach Verdünnen mit  $CH_2Cl_2$ , Filtrieren durch *Celite*, Eindampfen des Filtrats und Chromatographieren an 15 g Kieselgel in Cyclohexan/ $AcOEt$  1:9 resultierten nebst 2 mg (8%) **35** 24 mg (85%) **43** als Hauptprodukt vom Smp. 197-198°. - IR.: 3610m, 3460m br., 2870w, 1741s, 1462m, 1448m, 1372w, 1341w, 1318w, 1292m, 1170m, 1159m, 1118m, 1085s, 1028m, 1013m, 984s, 972s, 938s, 897s, 882w, 859w, 845m, 636w. - <sup>1</sup>H-NMR.: 1,3-2,1 (*m*, 2 *H*-C(10), 2 *H*-C(11) und *Hexo*-C(5)); *ca.* 2,05 (*m*, *HO*exo-C(12)); 2,11 (*d*, *J*(*Sendo*, *Sexo*) = 13, *Hendo*-C(5)); 2,25-2,5 (*m*, *H*-C(4) und *H*-C(9)); 2,5-2,9 (*m*, *H*-C(1) und *H*-C(2)); 4,15-4,4 (*m*, *w*<sub>1/2</sub> ≈ 8, *H*-C(8) und *Hendo*-C(12)); 4,67 (*m*, *w*<sub>1/2</sub> ≈ 9, *H*-C(6)). - MS. (B, <100°): 194 (57, *M*<sup>+</sup>,  $C_{11}H_{14}O_3$ ), 176 (10), 166 (8), 158 (4), 152 (54), 150 (36), 147 (13), 137 (39), 133 (20), 132 (19), 122 (100), 119 (38), 108 (49), 107 (50), 105 (14), 95 (34), 91 (61), 81 (34), 79 (43), 77 (33), 68 (55), 57 (18), 55 (39), 51 (10), 41 (50), 39 (40).

*Herstellung von *p*-Toluolsulfonsäure-[3-oxo-7-oxatetracyclo[6.4.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>4,9</sup>]dodec-12exo-yl]ester (44)*. Die Lösung von 22 mg (0,11 mmol) **43** in 1 ml Pyridin wurde mit 80 mg (0,42 mmol) *p*-TsCl und nach 24 Std. mit weiteren 50 mg (0,26 mmol) *p*-TsCl versetzt und 4 Tage bei RT. gerührt. Extrahieren mit  $CH_2Cl_2$ , Waschen der organischen Phase 2mal mit ges.  $CuSO_4$ - und 1mal mit ges.  $NaHCO_3$ -Lösung und Chromatographieren des Rohprodukts an 17 g Kieselgel in Cyclohexan/ $AcOEt$  1:1 lieferten 31 mg (79%) **44**, Smp. 134-135° (Zers.) nach Umkristallisation aus  $CH_2Cl_2$ /Hexan. - IR.: 2870w, 1745s, 1600m, 1496w, 1459m, 1448m, 1403w, 1371s, 1362s, 1312w, 1294m, 1272w, 1176s, 1158m, 1135m, 1101m, 1087w, 1080m, 1038m, 1023m, 1013m, 983m, 955m, 908s, 896s, 841s, 816m, 662m, 631w. - <sup>1</sup>H-NMR.: 1,4-2,0 (*m*, 2 *H*-C(10), 2 *H*-C(11) und *Hexo*-C(5)); 2,11 (*d*, *J*(*Sendo*, *Sexo*) = 12,5, *Hendo*-C(5)); 2,25-2,45 (*m*, *H*-C(4) und *H*-C(9)); 2,41 (*s*,  $CH_3C_6H_4SO_3$ exo-C(12)); 2,61 (*d* × *d* × *d*, *J*(1,2) = 7,5, *J*(2,6) = 4,5, *J*(2,4) = 2, ferner *J*(2,8) < 1, *H*-C(2)); 2,80 (*m*, *w*<sub>1/2</sub> ≈ 14, u.a.



$J(1,2) = 7,5$ , H-C(1)); 4,26 ( $m$ ,  $w_{1/2} \approx 9$ , H-C(8)); 4,64 ( $m$ ,  $w_{1/2} \approx 10$ , u.a.  $J(2,6) = 4,5$ ,  $J(5exo,6) \approx 3,5$ , H-C(6)); 4,95 ( $m$ ,  $w_{1/2} \approx 6$ , Hendo-C(12)); 7,2-7,4 und 7,65-7,85 (2  $m$ , je 2 H,  $CH_3C_6H_4SO_3exo-C(3)$ ). - MS. (B, 115°): 348 (1,  $M^+$ ,  $C_{18}H_{20}O_5S$ ), 176 (100), 155 (22), 148 (27), 133 (19), 132 (17), 131 (22), 130 (19), 121 (11), 119 (18), 107 (19), 105 (15), 94 (43), 92 (78), 91 (94), 82 (34), 79 (34), 77 (25), 65 (26), 55 (20), 41 (30), 39 (28).

*Behandlung der Dichloride 30/31 mit  $H_2$ .* Bei 0° wurden 490 mg (2,0 mmol) **30/31** mit 206 mg 5proz. Pd/C in 25 ml AcOEt unter  $H_2$  gerührt. Nach 80 Min. erfolgte Zugabe von ca. 10 ml  $CH_2Cl_2$  und Filtration durch *Celite*. Chromatographie an 110 g Kieselgel in  $CH_2Cl_2/AcOEt$  9:1 lieferte 133 mg (27%) **30**, 259 mg (61%) **45/46** (ca. 1,2:1<sup>16</sup>) und 36 mg 10% **35**<sup>25</sup>).

*Gemisch von 11-Chlor-7-oxatetracyclo[6,4,0,0<sup>2,6</sup>,0<sup>4,9</sup>]dodec-11-en-3-on (45) und -dodec-10-en-3-on (46)*, Smp. 137-144°. - IR. ( $CCl_4$ ): 3055w, 2855w, 2840w, 1756s, 1649m, 1442w, 1433m, 1365m, 1343w, 1320m, 1307w, 1290w, 1273w, 1252w, 1226w, 1203w, 1182m, 1165w, 1131w, 1111m, 1068m, 1055s, 1025m, 1005m, 1000m, 978w, 960w, 935m, 919w, 893s, 868w, 655w, 650w. - <sup>1</sup>H-NMR.: 1,69 ( $d \times t$ ,  $J(5endo,5exo) = 12,5$ ,  $J(4,5exo) = J(5exo,6) = 3,5$ , ferner  $J(5exo,8) \leq 1$ , Hexo-C(5) (**45**)); 1,83 ( $d \times t$ ,  $J(5endo,5exo) = 12,5$ ,  $J(4,5exo) = J(5exo,6) = 3,5$ , ferner  $J(5exo,8) \leq 1$ , Hexo-C(5) (**46**)); 2,16 ( $d$ ,  $J(5endo,5exo) = 12,5$ , Hendo-C(5) (**45**)); 2,21 ( $d$ ,  $J(5endo,5exo) = 12,5$ , Hendo-C(5) (**46**)); 2,2-3,3 ( $m$ , 2 H-C(10) (**45**) und 2 H-C(12) (**46**) sowie H-C(1), H-C(2), H-C(4) und H-C(9)); 4,25-4,45 ( $m$ ,  $w_{1/2} \approx 8$ , H-C(8)); 4,6-4,9 ( $m$ ,  $w_{1/2} \approx 9$ , H-C(6)); 5,75 ( $d \times t$ ,  $J(9,10) \approx 7$ ,  $J(10,12endo) = J(10,12exo) = 1,5$ , H-C(10) (**46**)); 5,81 ( $d \times d$ ,  $J(1,12) = 6$ ,  $J(10exo,12) = 2,5$ , H-C(12) (**45**)). - MS. (C): 212 (16), 210 (53,  $M^+$ ,  $C_{11}H_{11}ClO_2$ ), 194 (1), 192 (3), 184 (1), 183 (1), 182 (2), 175 (5), 166 (10), 147 (11), 142 (9), 138 (7), 129 (65), 126 (73), 117 (18), 114 (32), 91 (100), 82 (65), 79 (54), 77 (45), 69 (30), 68 (29), 65 (22), 55 (22), 51 (29), 41 (21), 39 (47).

*Behandlung von 26 mit  $LiAlH_4$ .* Die Lösung von 140 mg (0,66 mmol) **26** in 15 ml THF<sup>22</sup>) wurde mit 100 mg (2,63 mmol)  $LiAlH_4$  versetzt und 15 Std. unter Rückfluss erhitzt. Nach Zugabe von *Celite*, Zerstörung des überschüssigen  $LiAlH_4$  mit möglichst wenig ges.  $(NH_4)_2SO_4$ -Lösung, Verdünnen mit  $CH_2Cl_2$ , Filtrieren durch *Celite*, Eindampfen des Filtrats und Chromatographieren an 27 g Kieselgel in Äther/Hexan 3:1 resultierten als Hauptprodukt (farbloses Öl) 67 mg (47%) 11-Chlor-7-oxatetracyclo[6,4,0,0<sup>2,6</sup>,0<sup>4,9</sup>]dodec-11-en-3-endo-ol (**47**)<sup>26</sup>). - IR. ( $CCl_4$ ): 3590m, 2830w, 1635w, 1462w, 1427m, 1370m, 1352w, 1336w, 1318w, 1304w, 1272w, 1240w, 1168s, 1155m, 1097s, 1068m, 1045s, 1030s, 1007m, 990w, 972w, 960m, 941m, 891m, 874w, 696w, 665m. - <sup>1</sup>H-NMR. (60 MHz): 1,74 ( $d \times t$ ,  $J(5endo,5exo) = 12$ ,  $J(4,5exo) = J(5exo,6) = 3,5$ , Hexo-C(5)); 1,86 ( $d$ ,  $J(5endo,5exo) = 12$ , Hendo-C(5)); 2,1-2,85 ( $m$ , 2 H-C(10), H-C(1), H-C(2), H-C(4) und H-C(9)); 3,63 ( $m$ ,  $w_{1/2} \approx 10$ , HOendo-C(3)); 3,97 ( $m$ ,  $w_{1/2} \approx 11$ , Hexo-C(3)); 4,18 ( $m$ ,  $w_{1/2} \approx 10$ , H-C(8)); 4,63 ( $m$ ,  $w_{1/2} \approx 10$ , H-C(6)); 6,23 ( $m$ ,  $w_{1/2} \approx 10$ , u.a.  $J(1,12) \approx 5$ , H-C(12)). - MS. (A): 214 (7), 212 (21,  $M^+$ ,  $C_{11}H_{13}ClO_2$ ), 196 (1), 194 (4), 192 (3), 150 (13), 133 (14), 131 (16), 128 (28), 126 (64), 115 (18), 105 (17), 95 (17), 91 (100), 82 (49), 81 (40), 79 (23), 77 (31), 69 (37), 66 (23), 41 (18), 39 (27).

*Herstellung eines Gemischs von 11-Chlor-7-oxatetracyclo[6,4,0,0<sup>2,6</sup>,0<sup>4,9</sup>]dodec-11-en-3-endo-ol (47) und -dodec-10-en-3-endo-ol (48)*. Die Lösung von 51 mg (0,24 mmol) **45/46** (ca. 1,2:1) in 2 ml  $CH_3OH$  wurde zu Beginn der Reaktion und nach 90 Min. mit je einer Lösung von 70 mg (1,84 mmol)  $NaBH_4$  in 2 ml  $H_2O$  bei 0° versetzt und 160 Min. bei RT. gerührt. Aufarbeitung mit  $CH_2Cl_2$  lieferte 52 mg (99%) **47/48** (ca. 1,2:1<sup>16</sup>)<sup>27</sup>). - IR. ( $CCl_4$ ): 3580m, 3450w br., 3040w, 2825w, 1632w, 1458w, 1428m, 1370m, 1352w, 1340w, 1319w, 1308w, 1275w, 1264w, 1243w, 1170s, 1158m, 1098s, 1077w, 1067m, 1052m, 1032s, 1024w, 1018w, 1008w, 991w, 975w, 960m, 942s, 915w, 892m, 888m, 875w, 842w, 666m. - <sup>1</sup>H-NMR. ( $CCl_4$ , 60 MHz): 1,2-2,0 ( $m$ , 2 H-C(5)); 2,0-2,85 ( $m$ , 2 H-C(10) (**47**) und Hexo-C(12) (**48**) sowie H-C(1), H-C(2), H-C(4) und H-C(9)); 2,7-3,1 ( $m$ , HOendo-C(3)); 3,30 ( $d$ ,  $J(12endo,12exo) = 17$ , Hendo-C(12) (**48**)); 3,6-4,2 ( $m$ , H-C(8) und Hexo-C(3)); 4,25-4,65 ( $m$ , H-C(6)); 5,70 ( $m$ ,  $w_{1/2} \approx 12$ , u.a.  $J(9,10) = 7$ , H-C(10) (**48**)); 6,12 ( $m$ ,  $w_{1/2} \approx 11$ , u.a.  $J(1,12) \approx 5$ , H-C(12) (**47**)).

25) Analoge Behandlung von 98 mg (0,4 mmol) **30** allein mit  $H_2$  während 100 Min. lieferte nach Auftrennung des Produktgemischs 33 mg (33%) **30**, 46 mg (55%) **45/46** (ca. 1,1:1) und 3 mg (4%) **35**.

26) Alkohol **47** ist nicht stabil und zersetzt sich langsam.

27) Die Alkohole **47** und **48** waren nicht beständig und wurden deshalb ohne weitere Reinigung direkt acetyliert.

Herstellung von Essigsäure-[11-chlor-7-oxatetracyclo[6.4.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>4,9</sup>]dodec-11-en-3-endo-yl]ester (49). Die Lösung von 30 mg (0,14 mmol) 47<sup>28</sup> in 10 ml Ac<sub>2</sub>O/Pyridin 1:1 wurde 5 Std. bei RT. gerührt. Nach Zugabe von 10 ml CH<sub>3</sub>OH bei 0°, Eindampfen des Gemischs unter mehrmaliger Zugabe von Toluol und DC. des Rückstands an Kieselgel in Benzol/Essigester 1:1 resultierten 11 mg (31%) 49 vom Smp. 115–116°. - IR. (CCl<sub>4</sub>): 3055w, 2840w, 1740s, 1655w, 1455w, 1430m, 1403w, 1370s, 1340w, 1325w, 1309w, 1281w, 1240s, 1170m, 1158m, 1125w, 1110w, 1083s, 1066m, 1055m, 1040m, 1025m, 1015m, 976w, 962m, 907w, 898m, 867m, 844w, 695w, 661w. - <sup>1</sup>H-NMR. (CCl<sub>4</sub>): 1,73 (d × t, J(Sendo,5exo) = 12,5, J(4,5exo) = J(5exo,6) = 3,5, Hexo-C(5)); 1,93 (d, J(Sendo,5exo) = 12,5, Hendo-C(5)); 2,04 (s, CH<sub>3</sub>COOendo-C(3)); 2,1–2,95 (m, 2 H-C(10), H-C(1), H-C(4) und H-C(9)); 2,92 (d × d × d, J(1,2) und J(2,6) sowie J(2,3exo) je ≈ 5, H-C(2)); 4,05 (m, w<sub>1/2</sub> ≈ 9, H-C(8)); 4,45–4,65 (m, w<sub>1/2</sub> ≈ 11, Hexo-C(3) und H-C(6)); 5,91 (d × t, J(1,12) = 7, J(10endo,12) = J(10exo,12) = 1,5, H-C(12)). - MS. (A)<sup>21</sup>: 256 (6), 254 (19, M<sup>+</sup>, C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>ClO<sub>3</sub>), 226 (< 1), 219 (1), 214 (3), 212 (9), 196 (7), 194 (21), 177 (7), 159 (10), 150 (28), 141 (12), 128 (41), 126 (100), 115 (27), 91 (80), 82 (56), 77 (32), 69 (64), 66 (30), 43 (176), 41 (19), 39 (23).

Herstellung eines Gemischs von Essigsäure-[11-chlor-7-oxatetracyclo[6.4.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>4,9</sup>]dodec-11-en-3-endo-yl]ester (49) und -dodec-10-en-3-endo-yl]ester (50). Die Lösung von 52 mg (0,24 mmol) rohem 47/48 (ca. 1,2:1) in 5 ml Ac<sub>2</sub>O/Pyridin 1:1 wurde über Nacht bei RT. gerührt. Nach Ansäuern mit 5proz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung wurde mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert und die organische Phase nacheinander je 1mal mit ges. NaCl- und ges. NaHCO<sub>3</sub>- sowie 2mal mit ges. NaCl-Lösung gewaschen. Reinigung des Rohprodukts mittels DC. in Benzol/AcOEt 1:1 lieferte 52 mg (84%) 49/50 (ca. 1,2:1<sup>16</sup>). - IR. (CCl<sub>4</sub>): 3050w, 2840w, 1738s, 1652m, 1453w, 1431m, 1405w, 1370s, 1340w, 1325w, 1310w, 1282w, 1237s, 1197w, 1173m, 1160m, 1127w, 1112w, 1084s, 1068m, 1058m, 1039m, 1025m, 1007m, 979w, 961m, 945m, 925w, 910w, 900m, 888m, 870w, 847w. - <sup>1</sup>H-NMR.: 1,69 (d × t, J(Sendo,5exo) = 12,5, J(4,5exo) = J(5exo,6) = 3,5, Hexo-C(5) (50)); 1,75 (d × t, J(Sendo,5exo) = 12,5, J(4,5exo) = J(5exo,6) = 3,5, Hexo-C(5) (49)); 1,95 (d, J(Sendo,5exo) = 12,5, Hendo-C(5) (50)); 1,97 (d, J(Sendo,5exo) = 12,5, Hendo-C(5) (49)); 2,11 und 2,12 (2 s, CH<sub>3</sub>COOendo-C(3)); 2,2–3,2 (m, 2 H-C(10) (49) und 2 H-C(12) (50) sowie H-C(1), H-C(2), H-C(4) und H-C(9)); 4,05–4,25 (m, H-C(8)); 4,5–4,8 (m, Hexo-C(3) und H-C(6)); 5,70 (m, w<sub>1/2</sub> ≈ 12, u.a. J(9,10) = 7, H-C(10) (50)); 5,85 (d × t, J(1,12) = 7, J(10endo,12) = J(10exo,12) = 1,5, H-C(12) (49)).

Herstellung von 9-Chlor-3,10-dioxapentacyclo[7.3.1.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,12</sup>.0<sup>6,11</sup>]tridecan (51). Die Lösung von 52 mg (0,24 mmol) 47/48 (ca. 1,2:1)<sup>29</sup> in 3 ml Benzol wurde mit ca. 5 mg p-TsOH versetzt und 18 Std. unter Rückfluss erhitzt. Aufarbeitung mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, wobei die organische Phase 1mal mit 10proz. NaOH- sowie 2mal mit ges. NaCl-Lösung gewaschen wurde, und Filtration durch Kieselgel in Benzol/AcOEt 1:1 lieferten 45 mg (86%) 51 vom Smp. 91°. - IR. (CCl<sub>4</sub>): 2860m, 1446w, 1435w, 1372m, 1355w, 1328w, 1308m, 1256w, 1245w, 1234w, 1199w, 1192w, 1146m, 1107m, 1099w, 1087m, 1077m, 1057s, 1048w, 1025s, 1005m, 991m, 968m, 941m, 918m, 912m, 880s, 855w, 848w, 669w. - <sup>1</sup>H-NMR.: 1,50 (d × t, J(Sendo,5exo) = 12,5, J(4,5exo) = J(5exo,6) ≈ 3,5, ferner J ≤ 1, Hexo-C(5)); 1,98 (d, J(Sendo,5exo) = 12,5, Hendo-C(5)); 2,1–2,7 (m, 2 H-C(8), 2 H-C(13), H-C(1), H-C(6), H-C(7) und H-C(12)); 4,16, 4,29 und 4,51 (3 m, w<sub>1/2</sub> ≈ 9, 11 und 8, H-C(2), H-C(4) und H-C(11)). - MS. (B, < 80°): 214 (18), 212 (54, M<sup>+</sup>, C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>ClO<sub>2</sub>), 186 (1), 184 (2), 177 (11), 170 (33), 168 (100), 133 (12), 119 (17), 105 (15), 91 (27), 81 (58), 79 (18), 77 (17), 65 (11), 41 (15), 39 (16).

Herstellung von 3,10-Dioxapentacyclo[7.3.1.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,12</sup>.0<sup>6,11</sup>]tridecan (5). a) Dechlorierung mit Li/THF/t-BuOH. Die Lösung von 45 mg (0,21 mmol) 51 in 4 ml THF<sup>22</sup> wurde unter N<sub>2</sub> mit 3 Tropfen t-BuOH und mehreren kleinen Stücken Li-Draht versetzt, zunächst 40 Min. bei RT. gerührt und dann 60 Min. unter Rückfluss erhitzt. Nach Entfernen des überschüssigen Li. Hydrolyse und Aufarbeitung mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> resultierten 35 mg (93%) 5. Sublimation bei 55°/0,1 Torr lieferte 28 mg (74%) 5 als wachsartigen Festkörper. - IR. (CCl<sub>4</sub>): 2850m, 1442m, 1432w, 1380m, 1372w, 1355w, 1325w, 1301m, 1283w, 1257m, 1207m, 1185w, 1149m, 1108s, 1088s, 1080m, 1059s, 1020s, 995m, 985m, 965m, 945m, 923m, 914s, 905m, 895w, 842m, 663m, 651m. - <sup>1</sup>H-NMR. (CCl<sub>4</sub>): 1,2–2,55 (m, 2 H-C(8), 2 H-C(13), H-C(1), H-C(6), H-C(7) und H-C(12)); 1,36 (d × t, J(Sendo,5exo) = 12,5, J(4,5exo) = J(5exo,6) ≈ 3, ferner J ≤ 1, Hexo-C(5)); 1,86 (d, J(Sendo,5exo) = 12,5, Hendo-C(5)); 3,65–3,9 (w<sub>1/2</sub> ≈ 11), 3,93 (w<sub>1/2</sub> ≈ 9) und 4,35 (w<sub>1/2</sub> ≈ 10) (3 m, 2 H, 1 H und 1 H, H-C(2), H-C(4), H-C(9) und H-C(11)). - MS. (A):

<sup>28</sup>) Zum Teil bereits zersetzt.

<sup>29</sup>) Frisch durch NaBH<sub>4</sub>-Reduktion von 51 mg (0,24 mmol) 45/46 (ca. 1,2:1) erhaltenes Rohprodukt.

178 (100,  $M^+$ ,  $C_{11}H_{14}O_2$ ), 160 (2), 150 (7), 149 (6), 134 (48), 121 (10), 105 (14), 95 (14), 91 (23), 81 (54), 67 (11), 55 (8), 53 (8), 41 (15), 39 (13).

b) *Dechlorierung mit NaH in THF*. Die Lösung von 42 mg (0,20 mmol) **51** in 2 ml THF<sup>22)</sup> wurde unter  $N_2$  zu einer Suspension von ca. 500 mg NaH<sup>30)</sup> in 10 ml THF und 2 Tropfen  $CH_3OH$  gegeben und 3 Tage unter Rückfluss erhitzt. Nach Hydrolyse, Filtration durch *Celite* und Chromatographie an 15 g Kieselgel in Benzol/AcOEt 1:1 resultierten 25 mg (60%) **51** und 13 mg (37% bzw. 62% bzgl. Umsatz) **5**.

c) *Durch Behandlung von 4 mit Säure<sup>9)</sup>*. Die Lösung von 12 mg (0,067 mmol) **4** in 2 ml Benzol wurde mit 0,2 ml konz. Schwefelsäure versetzt und 1 Std. bei RT. gerührt. Nach Zugabe von Eis, Aufarbeitung mit  $CH_2Cl_2$ , Waschen der organischen Phase 2mal mit ges.  $NaHCO_3$ - und 1mal mit ges.  $NaCl$ -Lösung sowie Filtrieren des Rohprodukts durch 10 g Kieselgel in Äther/Pentan 2:1 resultierten 11,5 mg (95%) **5**.

Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium der ETHZ (Leitung: *W. Manser*) ausgeführt. Die NMR.-Spektren wurden in unserer Instrumentalabteilung (Leitung für NMR.-Service: Prof. *J. F. M. Oth*) aufgenommen. Die massenspektroskopischen Analysen verdanken wir Herrn Prof. *J. Seibl*.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *W. Ammann, F. J. Jäggi & C. Ganter*, *Helv. Chim. Acta* 63, 2019 (1980).
- [2] *E. Baggiolini, E. G. Herzog, S. Iwasaki, R. Schorta & K. Schaffner*, *Helv. Chim. Acta* 50, 297 (1967).
- [3] *U. Klinsmann, J. Gauthier, K. Schaffner, M. Pasternak & B. Fuchs*, *Helv. Chim. Acta* 55, 2643 (1972).
- [4] *C. W. Jefford, U. Burger & F. Delay*, *Helv. Chim. Acta* 56, 1083 (1973).
- [5] *W. E. Parham & E. E. Schweizer*, *J. Org. Chem.* 24, 1733 (1959).
- [6] *M. Makosza & M. Wawrzyniewicz*, *Tetrahedron Lett.* 1969, 4659.
- [7] *E. V. Dehmlov*, *Angew. Chem.* 86, 187 (1974).
- [8] *W. Ammann & C. Ganter*, *Helv. Chim. Acta* 60, 1924 (1977); *R. A. Pfund & C. Ganter*, *ibid.* 62, 228 (1979); *R. A. Pfund, W. B. Schweizer & C. Ganter*, *ibid.* 63, 674 (1980).
- [9] *R. D. Rieke & S. E. Bales*, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 1775 (1974).
- [10] *S. Winstein, P. Bruck & D. Thompson*, *Chem. Ind. (London)* 1960, 405.
- [11] *R. B. Woodward & R. Hoffmann*, «Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie», Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1970.
- [12] *C. W. Jefford & R. T. Medary*, *Tetrahedron* 23, 4123 (1967).
- [13] *M. Barfield*, *J. Chem. Phys.* 41, 3825 (1964).

<sup>30)</sup> Eine 50–60proz. NaH-Dispersion wurde mehrmals mit Pentan gewaschen.