

Oxa-bis- und Oxa-tris- σ/π -homobenzole Synthesen und $\sigma \rightarrow \pi$ -Isomerisierungen

Horst Prinzbach*, Dieter Stusche, Manfred Breuninger und Jürgen Markert

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg i. Br., Lehrstuhl für Organische Chemie,
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg i. Br.

Eingegangen am 31. Dezember 1975

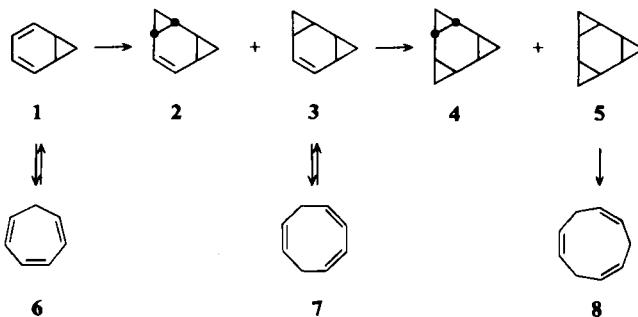
Durch Addition von Diazomethan an die Benzoloxide **13a–d** werden – unter dem Einfluß des Oxiransauerstoffs in der Regel stereoselektiv – die *cis*-Mono- (**16a, c, d**) und die *cis*- bzw. *trans*-Bis-1-pyrazoline **17a–c** bzw. **19b** gewonnen. Die Photolyse von **16a, c, d**, von **17b, c** und **19b** verläuft einheitlich zu den Oxa-bis- σ -homobenzolen **20a, c, d** bzw. den *cis/trans*-Oxa-tris- σ -homobenzolen **24b, c** und **30b**. Im Falle des Diesters **17a** konkurriert mit der Bildung von **24a** bei der direkten Lichtenregung H-Wanderung zu **20e**, bei der acetone-sensibilisierten Energieübertragung transannulare C–C-Verknüpfung zu **25a**. Die *cis*-Oxa-bis- σ -homobenzole **20a–e** isomerisieren thermisch rasch und – mit Ausnahme von **20c** – reversibel zu den 4*H*-Oxocinen **21a–e**, die *cis*-Oxa-tris- σ -homobenzole **24a–c** ausnahmslos irreversibel zu den 4,7-Dihydrooxoninen **31a–c**. Die vergleichbar gespannten *trans*-Isomeren **30a, b** hingegen sind thermisch sehr viel stabiler und zersetzen sich oberhalb 180–200°C unspezifisch. Kinetische und thermodynamische Parameter dieser $2\sigma \rightarrow 2\pi$ - und $3\sigma \rightarrow 3\pi$ -Isomerisierungen sowie die für die Oxa-bis- und Oxa-tris- σ/π -homobenzol-Strukturen charakteristischen spektroskopischen Daten werden präsentiert, die Klassifizierung der Umwandlungen **24a–c** → **31a–c** als $[\sigma 2s + \sigma 2s + \sigma 2s]$ -Cycloreversionen ausführlich diskutiert.

Oxa-bis- and Oxa-tris- σ/π -homobenzenes

Syntheses and $\sigma \rightarrow \pi$ -Isomerizations

Addition of diazomethane to the benzene oxides **13a–d** yields – under the *cis*-directing influence of the oxirane oxygen atom often stereoselectively – the *cis*-mono- (**16a, c, d**), the *cis*-bis- (**17a–c**) and the *trans*-bis-1-pyrazolines **19b**. Photolysis of **16a, c, d**, of **17b, c**, and of **19b** proceeds exclusively to the oxa-bis- σ -homobenzenes **20a, c, d** and the *cis/trans*-oxa-tris- σ -homobenzenes **24b, c** and **30b**, respectively. In the case of the diester **17a** formation of **24a** faces competition by H-migration (**20e**) upon direct excitation, by transannular C–C-bridging (**25a**) upon acetone-sensitized excitation. The *cis*-oxa-bis- σ -homobenzenes **20a–e** thermally isomerize rapidly – and with the exception of **20c** – reversibly to the 4*H*-oxocines **21a–e**, the *cis*-oxa-tris- σ -homobenzenes **24a–c** irreversibly to the 4,7-dihydrooxonines **31a–c**. In contrast, the equally strained *trans*-isomers **30a, b** are thermally much more stable and decompose above 180–200°C in an unspecific way. Kinetic and thermodynamic parameters for these $2\sigma \rightarrow 2\pi$ - and $3\sigma \rightarrow 3\pi$ isomerization reactions as well as the spectroscopic data typical of the oxa-bis- and oxa-tris- σ/π -homobenzene structures are presented, the classification of the transformations **24a–c** → **31a–c** as $[\sigma 2s + \sigma 2s + \sigma 2s]$ -cycloreversions is discussed.

Die Bis- (2, 3) und Tris- σ -homobenzole (4, 5), Homologe des Norcaradiens (1) (Mono- σ -homobenzol), waren im Zusammenhang mit den von *Winstein* eingeführten Begriffen der „Homokonjugation“ und „Homoaromatizität“¹⁾ aktuell geworden. Dabei war es eine frühe Hypothese, daß weniger die Grundzustände dieser Neutralmoleküle als vielmehr die zu den π -Isomeren 6–8 führenden Übergangszustände von einer cyclischen Delokalisierung der sechs Bindungselektronen profitieren, und daß im Falle der Bis- und Tris-homo-Verbindungen nur bei *cis*-Anordnung der Dreiringe (3, 5) „aromatische“ Übergangszustände erreichbar sein sollten. Es kennzeichnet die Problematik der Synthese dieser energiereichen *cis*-Homobenzole, daß die für eine experimentelle Überprüfung der theoretischen Konzepte besonders wichtigen Grundgerüste 3 und 5 noch immer nicht bekannt sind.



Einen ersten Zugang zu überbrückten Derivaten von 4 und 5 hatten wir mit der intramolekularen Photocyclisierung von Mono- (9 → 10)²⁾ und Bis-homobarrelenen (11 → 12)³⁾ eröffnet. Dieses Syntheseprinzip hat sich inzwischen bei der Darstellung weiterer Beispiele⁴⁾ bewährt. Es gewann zusätzlich an Wert, als über bekannte Methoden das *trans*-Oxa-System 12 (X = O, R = CF₃) in die *cis*-Heterocyclen mit X = O, N, S umgewandelt werden konnte⁵⁾.

Gleichzeitig mit diesen ursprünglich mehr unter photomechanistischen Gesichtspunkten durchgeführten Arbeiten haben wir auch Möglichkeiten zur Darstellung nicht-überbrückter Tris- σ -homobenzole durch Homologisierung von Norcaradien-Vorstufen überprüft. Es war im vorhinein klar, daß dieser Weg für die Darstellung des Grundgerüsts 5 und einfacher carbocyclischer Derivate nicht brauchbar ist. Die Gründe seien an Hand des Schemas 1 verdeutlicht. Im Gleichgewicht Norcaradien (1) \rightleftharpoons Cycloheptatrien (6) ist 1 derart benachteiligt⁶⁾, daß eine gezielte, präparativ nutzbare Cyclopropanierung zu den Zwischenstufen 2 und 3 aussichtslos

¹⁾ S. *Winstein*, Quart. Rev. **23**, 141 (1969); M. J. *Goldstein* und R. *Hoffmann*, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 6193 (1971).

²⁾ H. *Prinzbach*, W. *Eberbach* und G. *Philippoussian*, Angew. Chem. **80**, 910 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **7**, 887 (1968); vgl. R. S. *Liu*, Tetrahedron Lett. **1969**, 1409; S. F. *Nelsen* und J. P. *Gillespie*, ebenda **1969**, 59.

³⁾ H. *Prinzbach*, M. *Klaus* und W. *Mayer*, Angew. Chem. **81**, 902 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 883 (1969).

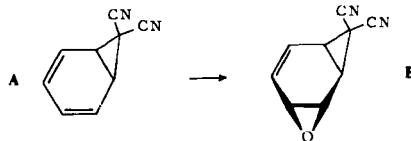
⁴⁾ H. *Prinzbach* und D. *Stusche*, Helv. Chim. Acta **54**, 755 (1971); A. *de Meijere*, D. *Kaufmann* und O. *Schallner*, Angew. Chem. **83**, 404 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 417 (1971); H. *Prinzbach*, H. *Fritz*, H. *Hagemann*, D. *Hunkler*, S. *Kagabu* und G. *Philippoussian*, Chem. Ber. **107**, 1971 (1974).

⁵⁾ H. *Prinzbach*, S. *Kagabu* und H. *Fritz*, Angew. Chem. **86**, 522 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 482 (1974); S. *Kagabu* und H. *Prinzbach*, Tetrahedron Lett. **1975**, 29.

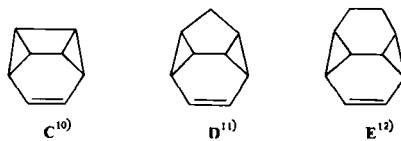
⁶⁾ Übersicht: G. *Maier*, Angew. Chem. **79**, 446 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 402 (1967); s. z. B. W. *Grimme* und W. v. E. *Doerina*, Chem. Ber. **106**, 1765 (1973).

ist; wo aber durch spezielle Substitution der Norcaradienanteil ausreichend begünstigt wird⁶⁾, war zu erwarten, daß bei Carben- oder Carbenoid-Additionen die primär interessierenden *cis*-Produkte vom Typ 3 – wenn überhaupt – nur in untergeordnetem Maße gebildet würden⁷⁾. Mit den gleichen Problemen mußte für die Stufe 3 \rightarrow 4, 5 gerechnet werden. Das noch hypothetische 3 sollte leicht zu 7 isomerisieren und diesem zudem thermodynamisch unterlegen sein⁸⁾.

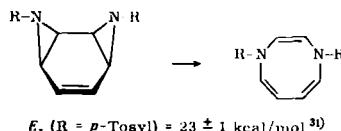
⁶⁾ Vgl. z. B. die Addition von Methoxycarbonylcarben (D. L. Dalrymple und S. P. B. Taylor, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 7098 (1971)), von Phosphorylcarbenen (H. Scherer, A. Hartmann, M. Regitz, B. D. Tungal und H. Günther, Chem. Ber. **105**, 3357 (1972)) oder Dichlorcarben (T. Greibrokk, Acta Chem. Scand. **27**, 3207 (1973)) an Benzol. Auch die Epoxidierung des stabilen Norcaradienes A ergab ausschließlich das *trans*-Monoepoxid B (R. Schwesinger, Diplomarbeit, Univ. Freiburg 1971).



⁸⁾ Im Gegensatz zum thermisch sehr stabilen 2⁹⁾ sind zahlreiche überbrückte Derivate von 3 des Typs C, D und E so labil, daß in der Regel eine direkte Identifizierung nicht möglich ist. Im Einklang damit konnte auch das als Zwischenstufe postulierte 1,2-Bis(methoxycarbonyl)-Derivat von 3 bislang spektroskopisch nicht nachgewiesen werden¹³⁾. Bei der Ähnlichkeit von 1 und „Benzolimin“ hinsichtlich ihrer kinetischen Stabilität dürfte das vor kurzem von uns synthetisierte *cis*-„Benzoldiimin“¹⁴⁾ das derzeit beste Modell für 3 sein.



Anmerkung bei der Korrektur (24. 6. 1976): Der gegenüber dem 1,2-Bis(methoxycarbonyl)-Derivat von 3 erwartungsgemäß stabilere 3,8-Diester wurde inzwischen synthetisiert (G. Kaupp und K. Rösch, Angew. Chem. **88**, 185 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 163 (1976)). Die im Festzustand bei 20°C stabile Verbindung setzt sich in Lösung bei 20°C langsam mit dem π -Isomeren ins Gleichgewicht. Nach vorläufigen qualitativen Abschätzungen der Substituenteneinflüsse (*p*-Tosyl-, Methoxycarbonyl)¹⁴⁾ dürfte der E_a -Wert des obigen „*cis*-Benzoldiimins“ eher ein oberer Grenzwert für 3 sein.



$$E_a \text{ (R = } p\text{-Tosyl)} = 23 \pm 1 \text{ kcal/mol}^{31)}$$

⁹⁾ W. R. Roth und B. Peltzer, Liebigs Ann. Chem. **685**, 56 (1965); s. auch R. T. Taylor und L. A. Paquette, Angew. Chem. **87**, 488 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 496 (1975).

¹⁰⁾ H. E. Zimmermann, R. W. Binkley, R. S. Givens, G. L. Grunewald und M. S. Sherwin, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 3316 (1969).

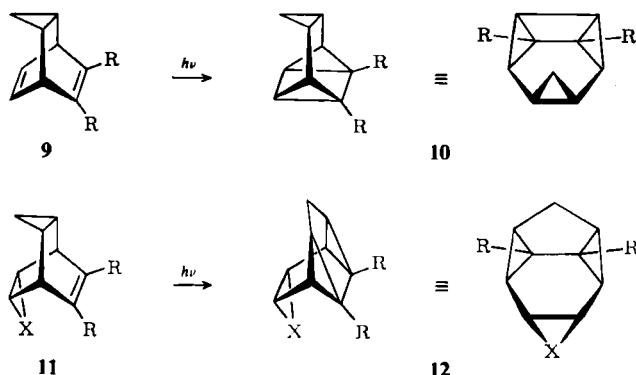
¹¹⁾ H. Prinzbach, W. Auge und M. Basbudak, Helv. Chim. Acta **54**, 759 (1971); L. A. Paquette, R. E. Wingard jr. und R. H. Meisinger, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 1047 (1971); L. A. Paquette, R. H. Meisinger und R. E. Wingard jr., ebenda **94**, 2155 (1972).

¹²⁾ W. Grimmel, H. J. Riebel und E. Vogel, Angew. Chem. **80**, 803 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **7**, 823 (1968); S. Masamune, R. T. Seidner, H. Zenda, M. Wiesel, N. Nakatsuka und G. Bigam, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 5286 (1968); W. v. Philipsborn, J. Altman, E. Babad, J. J. Bloomfield, D. Ginsburg und M. B. Rubin, Helv. Chim. Acta **53**, 725 (1970).

¹³⁾ H. W. Whitlock jr. und P. F. Schatz, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 3837 (1971).

¹⁴⁾ H. Prinzbach, M. Breuninger, B. Gallenkamp, R. Schwesinger und D. Hunkler, Angew. Chem. **87**, 350 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 348 (1975).

Die *cis*-Fixierung eines weiteren Dreiringes an **3** zu **5** erscheint sterisch noch weniger wahrscheinlich als bei **1** → **3**. Nicht zuverlässig abschätzbar blieb vorerst auch die kinetische Stabilität von **5** gegenüber dem π -Isomeren **8**.



Angesichts dieser Schwierigkeiten hatten wir auf die Umsetzung der teilweise glatt zugänglichen Benzoloxide/Oxepine **13/14** mit Diazomethan zurückgegriffen. Diese boten je nach Substitutionsmuster mehrere Vorteile: 1. relativ hoher, durch die Art der Substitution eher noch erhöhter Gleichgewichtsanteil der Benzoloxidform¹⁵⁾, 2. kinetische Begünstigung der Addition von Diazoalkanen an die einfach ester-substituierten C=C-Doppelbindungen (**13a**) gegenüber der Addition an die zweifach ester-substituierte C=C-Doppelbindung (**14a**)¹⁶⁾, 3. potentiell *cis*-dirigierender Einfluß des Oxiransauerstoffs auf die Diazoalkan-Addition¹⁷⁾, 4. geringe Aktivierungsenergie für den jeweils letzten Syntheseschritt (1-Pyrazolinphotolyse).

Umsetzungen der Benzoloxide **13** mit Diazomethan¹⁸⁾

Das valenztautomere Gemisch **13a** \rightleftharpoons **14a** (ca. 1:1)^{15, 19)} nimmt in ätherischer Lösung rasch Diazomethan auf. In ca. 65 proz. Ausbeute fällt ein schwerlösliches 1:1-Addukt ($C_{11}H_{12}N_2O_5$) aus, bei dem es sich um das praktisch reine *cis*-1-Pyrazolin **16a** [$N=N: 1560\text{ cm}^{-1}$; λ_{max} (Methanol) = 322 nm ($\epsilon = 180$)] handelt. $^1\text{H-NMR}$ -Daten schließen die aus der Addition an das Oxepin **14a** resultierende Struktur **15a**, nicht völlig überzeugend aber die *trans*-Struktur **18a** aus. Letztlich bewiesen ist die *cis*-Anordnung der beiden Heteroringe in **16a** durch die zweifelsfreie Stereochemie in den Folgeprodukten **17a** und **20a**.

Die Zweitaddition von Diazomethan an das in Methylenchlorid gelöste **16a** ist langsam und erst nach ca. 2–3 Tagen abgeschlossen. Das quantitativ isolierte Bis-1-pyrazolin

¹⁵⁾ E. Vogel und H. Günther, Angew. Chem. **79**, 429 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 385 (1967); L. A. Paquette in Nonbenzenoid Aromatics (J. P. Snyder, Ed.), Vol. I, S. 249, Academic Press, New York 1969; H. Günther und G. J. Keli, Chem. Ber. **106**, 1863 (1973); St. Berger und A. Rieker, Org. Magn. Res. **6**, 78 (1974).

¹⁶⁾ Vgl. z. B. die relativen Geschwindigkeiten der Addition von Diphenyldiazomethan an Acrylsäure- und Maleinsäure-methylester: R. Huisgen, K. Stangl, H. J. Sturm und H. Wagenhofer, Angew. Chem. **73**, 170 (1961).

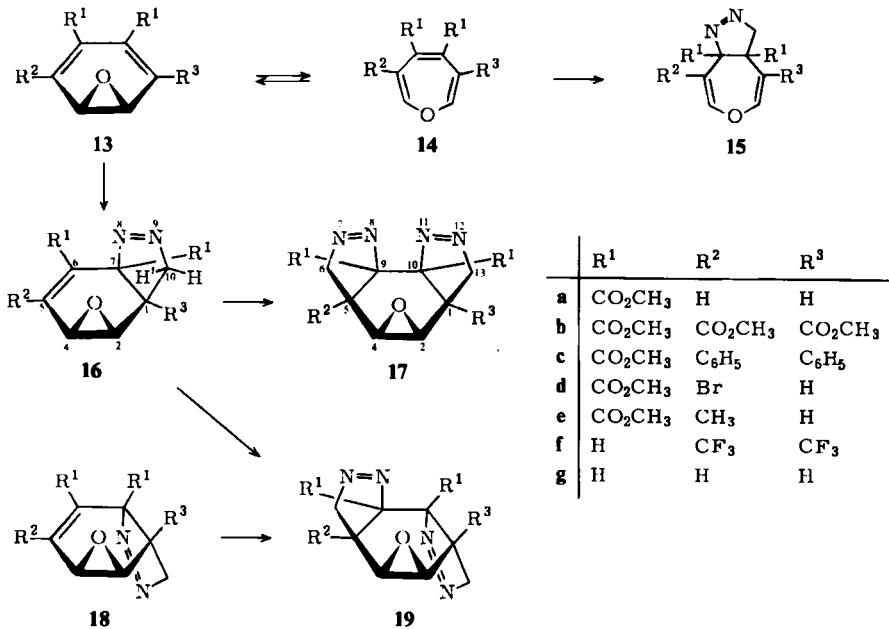
¹⁷⁾ M. Franck-Neumann, Tetrahedron Lett. **1968**, 2979.

¹⁸⁾ Vorläufige Mitteil.: H. Prinzbach und D. Stusche, Angew. Chem. **82**, 836 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **9**, 799 (1970).

¹⁹⁾ W. Eberbach, M. Perroud-Argüelles, H. Achenbach, E. Druckrey und H. Prinzbach, Helv. Chim. Acta **54**, 2579 (1971).

[$N=N$: 1550 cm^{-1} ; λ_{\max} (Methanol) = 321 nm ($\epsilon = 360$)] ist durch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum als das symmetrische *all-cis*-Isomere **17a** ausgewiesen. Die durch Spektrensimulation errechneten Kopplungen $J_{1,2} = J_{4,5} = 4.6\text{ Hz}$ sind – bei Berücksichtigung des O-Einflusses²⁰⁾ – im Einklang mit den an Modellen bestimmten Torsionswinkeln von ca. 0° .

Bei der präparativen Herstellung von **17a** wird auf die Isolierung von **16a** verzichtet und das Gemisch **13a** \rightleftharpoons **14a** in Methylenechlorid sofort mit überschüss. (ca. 3 Äquiv.) Diazomethan versetzt. Die hierbei erreichte Ausbeute an **17a** (ca. 70%) entspricht der Spezifität der Stufe **13a** \rightarrow **16a**. Wir haben uns intensiv bemüht, die potentiellen Nebenprodukte **15a** und **18a** zu finden, um damit auch die Frage der Regio- und Stereospezifität der CH_2N_2 -Addition exakter beantworten zu können. Diverse chromatographische Trennversuche und Photoexperimente mit den Mutterlaugen von **16a** und **17a** erbrachten indes keine konkreten Hinweise für das Auftreten dieser Nebenprodukte bzw. von daraus durch N_2 -Eliminierung oder H-Verschiebung hervorgehenden Verbindungen. Dennoch möchten wir die Bildung geringer Mengen an **15a**, **18a** und evtl. auch **19a** nicht ausschließen.



Unbeschadet dieser Unsicherheit wird durch die Selektivität der *cis*-Additionen **13a** \rightarrow **16a** und typischer noch **16a** \rightarrow **17a** ein sehr effizienter dirigierender Effekt des Oxiranringes angezeigt, der in **16a** möglicherweise durch die $\text{N}=\text{N}$ -Gruppierung intensiviert wird. Ohne den Vergleich bezüglich der verantwortlichen Wechselwirkungen strapazieren zu wollen, sei auf ähnliche Phänomene in der Zuckerchemie²¹⁾ und bei einer Reihe von Carben- bzw. Carbenoid-Additionen verwiesen²²⁾.

²⁰⁾ K. Tori, T. Komeno und T. Nakagawa, *J. Org. Chem.* **29**, 1136 (1964).

²¹⁾ H. B. Henbest und J. J. McCullough, *Proc. Chem. Soc. London* **1962**, 74; P. Chamberlain, M. L. Roberts und G. H. Whitham, *J. Chem. Soc. B* **1970**, 1374.

²²⁾ I. Fleming und E. J. Thomas, *Tetrahedron* **28**, 5003 (1972); J. A. Staroscik und B. Rickborn, *J. Org. Chem.* **37**, 738 (1972); R. A. Moss und C. B. Mallon, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 4481.

Nachdem sich die Photolyse des Bis-pyrazolins **17a** als brauchbarer Zugang zu dem *cis*-Oxa-tris- σ -homobenzol-dicarbonester **24a** erwiesen hatte (s. unten), überprüften wir die Chancen, zusätzliche Derivate und insbesondere das Oxa-Grundgerüst nach dieser Methode herstellen zu können. Im Tetraester-Gemisch **13b** \rightleftharpoons **14b**²³⁾ ist die bei **13a** \rightleftharpoons **14a** ausgenutzte kinetische Begünstigung der CH_2N_2 -Reaktion mit dem Bicyclus nicht mehr gleichermaßen gegeben. Erwartungsgemäß verläuft die Reaktion in Methylenechlorid-Lösung selbst bei großem Überschuß an CH_2N_2 und +20°C nur sehr langsam und laut DC-Kontrolle sehr uneinheitlich, wobei zweifellos wegen der Art der Substitution und der langen Reaktionszeiten Zersetzungreaktionen der 1-Pyrazoline stärker ins Spiel kommen. Die fraktionierte Kristallisation eines nach 14 Tagen isolierten Rohproduktes (ca. 5 Moläquiv. Diazomethan, 20°C) aus Chloroform erbrachte neben dem *cis*-Bis-1-pyrazolin **17b** (1.5%) auch das α -Oxa-*trans*-bis-addukt **19b** (6.5%)²⁴⁾; diese sind ¹H-NMR-spektroskopisch leicht zu unterscheiden. Mit der Formulierung dieser Addukte als **17b** und **19b** wird allerdings angenommen, daß sich Diazomethan an die zweifach ester-substituierten C=C-Doppelbindungen in **13b** jeweils gleichsinnig wie bei **13a** addiert.

Gegenüber **13a** und **b** hat der 2,5-Diphenylbenzoloxid-diester **13c** den Vorteil, daß eine Gleichgewichtseinstellung mit **14c** nicht nachweisbar erfolgt²⁵⁾. Indes ist die Reaktionsbereitschaft der hochsubstituierten C=C-Doppelbindungen in **13c** gegenüber Diazomethan eher noch geringer als bei **13b**, für die Erst- und Zweitaddition aber so sehr verschieden, daß das *cis*-Pyrazolin **16c** selektiv hergestellt werden kann. Ein Ansatz mit 10fachem CH_2N_2 -Überschuß enthält laut DC-Kontrolle nach ca. 3 Wochen (0°C) ca. 80% **16c**, welches mit analog substituierten 1-Pyrazolinen die hohe thermische Zersetzungsfähigkeit teilt, bei -20°C aber aus Äther unzersetzt umkristallisiert werden kann. Unter gleichen Bedingungen liegen nach ca. 7 Monaten neben **16c** ca. 50% des kristallinen, thermisch recht stabilen *cis*-Bis-1-pyrazolins **17c** [N=N: 1495 cm^{-1} ; λ_{max} (Acetonitril) = 327 nm (ϵ = 300)] vor, das nach Umsätzen aus einer CH_2Cl_2 -Lösung mit Äther rein erhalten wird. Auch für **16c**, **17c** ist die Additionsrichtung von CH_2N_2 an die C=C-Bindungen nicht bewiesen.

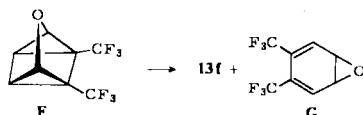
Für die Synthese alkylsubstituierter Bis-/Tris- σ -homobenzole bot sich das 2,5-Bis-(trifluormethyl)benzoloxid **13f** an, welches – wie **13c** – in Lösung praktisch ausschließlich als Bicyclus existiert²⁶⁾. Obwohl für entsprechend substituierte C=C-Doppelbindungen dipolare Additionen mit Diazoalkanen schon realisiert worden waren²⁷⁾, ist **13f**

²³⁾ H. Prinzbach, P. Vogel und W. Auge, Chimia **21**, 469 (1967).

²⁴⁾ Für Nomenklatur s. H. Prinzbach, C. Kaiser und H. Fritz, Angew. Chem. **87**, 249 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 252 (1975).

²⁵⁾ H. Prinzbach und P. Vogel, Helv. Chim. Acta **52**, 396 (1969).

²⁶⁾ Das stabile Benzoloxid **13f** entsteht neben wenig **G** bei der Pyrolyse des Oxaquadracyclans **F**, ohne daß im Temperaturbereich bis 200°C eine Gleichgewichtseinstellung mit den Oxepinen



erfolgt (J. Markert, Dissertation, Univ. Freiburg 1974).

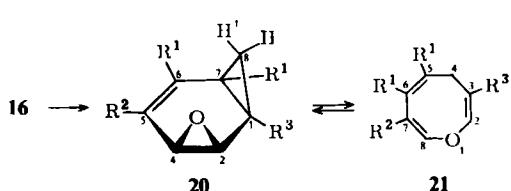
²⁷⁾ Z. B. L. J. Altman, M. R. Bramwell und J. C. Vedras, Can. J. Chem. **49**, 968 (1971).

gegenüber Diazomethan auch bei sehr langen Einwirkungszeiten und bei kontinuierlich großem Überschuß an CH_2N_2 resistent.

Völlig unübersichtlich verlief die Reaktion zwischen unsubstituiertem Benzoloxid/Oxepin (**13g** \rightleftharpoons **14g**)²⁸⁾ und Diazomethan, die wir mit dem unsubstituierten *cis*-Oxa-tris- σ -homobenzol als Ziel besonders intensiv bearbeitet haben. Unter mehrfacher Variation der Konzentrationsverhältnisse, von Lösungsmittel und Reaktionsdauer wird jeweils zwar nach ca. 3 Tagen ein volliger Verbrauch von **13g** \rightleftharpoons **14g** erreicht, die chromatographische und spektroskopische Analyse wies aber eine derartige Vielfalt von monomeren und oligomeren Produkten aus, daß eine präparative Aufarbeitung aussichtslos war.

cis-Oxa-bis- σ -homobenzole; 4H-Oxocene^{18, 29)}

Die Photolyse³⁰⁾ des *cis*-Pyrazolin-diesters **16a** in einer ca. 10^{-2} M methanolischen Lösung mit Licht der Wellenlänge > 280 nm (Pyrexgefäß, -20°C) ergibt einheitlich den *cis*-Oxa-bis- σ -homobenzol-diester **20a**. Letzterer ist unter diesen Bedingungen photostabil, muß aber wegen seiner Thermolabilität möglichst unterhalb 10°C isoliert werden. In der Regel genügt Filtrieren über eine kurze SiO_2 -Säule. Die bei der direkten Anregung des Bis-1-pyrazolins **17a** bedeutsame Konkurrenz durch H-Wanderung hätte hier zum 3-Methyloxepin-diester **14e** geführt, welcher ausreichend beständig und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachweisbar hätte sein müssen. In den Grenzen desselben Reinheitskriteriums liefert die Belichtung von **16c** ebenfalls nur das *cis*-Oxa-bis- σ -homobenzol (**20c**), dessen durch die Dreiringe verlängerter Phenyl-acrylester-Chromophor oberhalb 280 nm (Pyrex-Filtergrenze) nurmehr schwach absorbiert. Die gegenüber **20a** noch erheblich gesteigerte Isomerisierungstendenz macht allerdings den Umgang mit **20c** problematisch. Durch Kristallisation aus Methylchlorid/Äther (1:10) bei -20°C läßt sich das leichter lösliche Folgeprodukt **21c** aber abtrennen.



	R ¹	R ²	R ³
a	CO_2CH_3	H	H
c	CO_2CH_3	C_6H_5	C_6H_5
d	CO_2CH_3	Br	H
e	CO_2CH_3	CH_3	H

Zur Darstellung der 5-Brom-*cis*-oxa-bis- σ -homobenzol-diester **20d** wurde auf die Isolierung des Pyrazolins **16d** verzichtet und das aus dem stabilen 2-Brombenzoloxid-diester **13d**³¹⁾ und einem großen Überschuß an Diazomethan gewonnene Pyrazolin-Gemisch nach Zusatz von Aceton bei -30°C belichtet ($\lambda > 280$ nm). Das thermisch beständigere, durch präparative Schichtchromatographie vorgereinigte **20d** kristallisiert aus Methanol in farblosen Nadeln (ca. 50%, bez. auf **13d**).

²⁸⁾ E. Vogel, W. A. Böll und H. Günther, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 609.

²⁹⁾ Vorläufige Mitteil.: D. Stusche, M. Breuninger und H. Prinzbach, *Helv. Chim. Acta* **55**, 2358 (1972).

³⁰⁾ G. W. Cowell und A. Ledwith, *Quart. Rev.* **24**, 119 (1970); D. Wendisch in *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), Bd. IV/3, S. 42, Thieme, Stuttgart 1971.

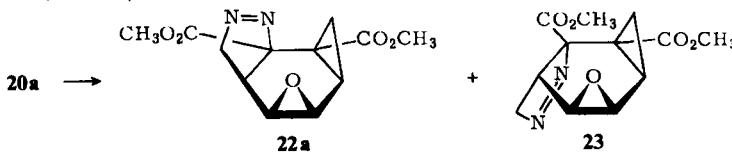
³¹⁾ M. Breuninger, Dissertation, Univ. Freiburg 1976.

Unter den umfangreichen, insbesondere auch für die Stellung der Substituenten in **20a, c, d** typischen spektroskopischen Daten (s. exp. Teil) sei lediglich auf die Vicinal-kopplung $J_{1,2} = 4.4$ Hz für **20a** und 4.6 Hz für **20d** (für **20e** 4.4 Hz) hingewiesen, die in praktisch gleicher Größenordnung in den *cis*-Oxa-tris- σ -homobenzol-Verbindungen **24** gefunden wird. Da für letztere durch Röntgenstrukturanalyse ein planarer Cyclohexanring gesichert ist, dürfte – bei nachweislich geringer Molekülmobilität, d. h. also geringer Mittelung der Kopplungswerte – der Rückschluß auf einen weitgehend ebenen Cyclohexen-Ring im Gerüst **20** gerechtfertigt sein.

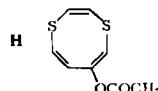
Die wichtigste chemische Konsequenz dieser *cis*-Anordnung der beiden Dreiringe ist die – bei der Reindarstellung bisweilen schon hinderliche – leichte $2\sigma \rightarrow 2\pi$ -Isomerisierung zu den 4H-Oxocin (1-Oxa-2,4,7-cyclooctatrien)-Derivaten **21a, c, d**. Gleches gilt für das unten besprochene **20e**. Die Umwandlungen sind einheitlich und – $20c \rightarrow 21c$ ausgenommen – reversibel, die Gleichgewichtslage beispielsweise für $20a \rightleftharpoons 21a$ deutlich temperaturabhängig (25°C: ca. 60:40, 110°C: ca. 30:70). Da die Gleichgewichtseinstellung bei 20°C jeweils sehr langsam erfolgt, können die Gleichgewichtspartner chromatographisch ohne besondere Vorkehrungen rein gewonnen werden. Die bisher UV- oder $^1\text{H-NMR}$ -spektrometrisch bestimmten kinetischen und thermodynamischen Parameter (Tab. 4) werden zusammen mit den Werten für die Homologen **24** kommentiert.

Die 4H-Oxocin-Derivate **21** sind – abgesehen von der Tendenz zum Ringschluß zu **20** – unter den Herstellungsbedingungen recht beständig, zersetzen sich aber langsam bei langerem Aufbewahren. Das beispielhaft in Abb. 1 wiedergegebene $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **21a** läßt bis ca. –60°C keine Temperaturabhängigkeit erkennen; die in der Äquivalenz der CH_2 -Protonen evidente hohe konformative Beweglichkeit der Moleküle wird demnach in diesem Temperaturbereich kaum eingeschränkt. Generell dürften die mit Sicherheit nicht ebenen Vorzugskonformationen der Derivate **21a – c** entscheidend von der Art der Substitution bestimmt werden³²⁾.

Im Bis-homo-Diester **20a** ist die Stereospezifität der CH_2N_2 -Addition **16a** → **17a** abgeschwächt. Wegen der stärkeren Abschirmung der *endo*-Seite durch den Cyclopropanring wird neben dem *cis*-1-Pyrazolin **22a** auch das für die Synthese des *trans*-Oxa-tris- σ -homobenzols **30a** wichtige *trans*-Addukt **23** im groben Verhältnis von ca. 1:2 zugänglich (s. unten).



³²⁾ Die Röntgenstrukturanalyse des 1,4-Dithiocinyl-acetats **H** (*H. J. Eggelte* und *F. Bickelhaupt*, *Angew. Chem.* **86**, 381 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 345 (1974)) belegt die fast senkrechte Anordnung der S^4-C^5 -Bindung gegenüber der praktisch planaren S^1-S^4 -Einheit (*H. J. Eggelte*, Dissertation, Freie Univ. Amsterdam 1975; wir danken Herrn Prof. *Bickelhaupt* für die Überlassung dieser Resultate). Vgl. die konformativen Verhältnisse im



1,3,6-Cyclooctatrien: *C. Batich, P. Bischof* und *E. Heilbronner*, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenomena* **1**, 333 (1972/73); *F. A. L. Anet* und *I. Yavari*, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4221.

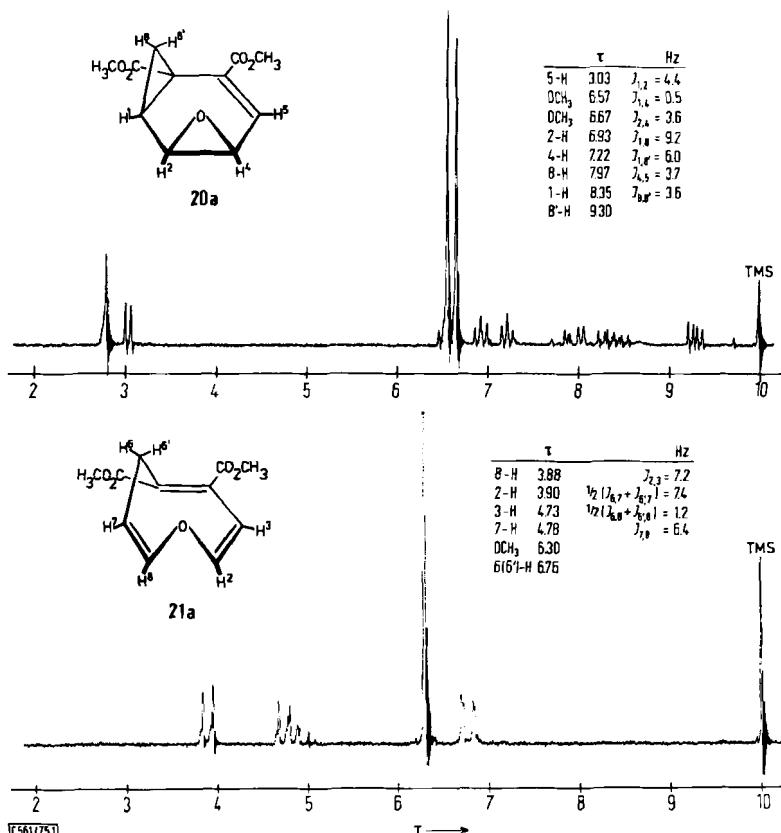


Abb. 1. ^1H -NMR-Spektren (60 MHz) der Oxa- σ / π -bis-homobenzol-Derivate 20a (C_6D_6) und 21a (40°C , CCl_4)

cis- und trans-Oxa-tris- σ -homobenzole; 4,7-Dihydro-oxonine^{18,33)}

Verglichen mit dem einheitlichen Photolyseverlauf bei 16a ist das Ergebnis mit dem *cis*-Bis-pyrazolin 17a überraschend komplex. Unter den für 16a günstigen Bedingungen (ca. 10^{-2} M methanolische Lösung, $\lambda > 280$ nm, Pyrexgefäß) werden nach Belichten bis zum völligen Verschwinden der 321-nm-Absorption drei Produkte isoliert (s. Tab. 1): das *cis*-Oxa-bis- σ -homobenzol 20a, das *cis*-Oxa-tris- σ -homobenzol 24a und das Homodihydrobarrelen-Derivat 25a. Auch in einem aprotischen Lösungsmittel wie CH_2Cl_2 treten diese drei Produkte, wenngleich mit etwas unterschiedlichen relativen Anteilen, auf. Bestrahlung mit Licht geringerer Energie ($\lambda > 300$ nm, Kupfernitratfilter-Lösung) bringt in Methanol keine Begünstigung von 24a; im wesentlichen beobachtet man Isomerisierung der 1-Pyrazoline zu 2-Pyrazolinen. Die für die Ausbeute an 24a besonders abträgliche H-Wanderung lässt sich – und dafür sind Literaturbeispiele bekannt³⁴⁾ –

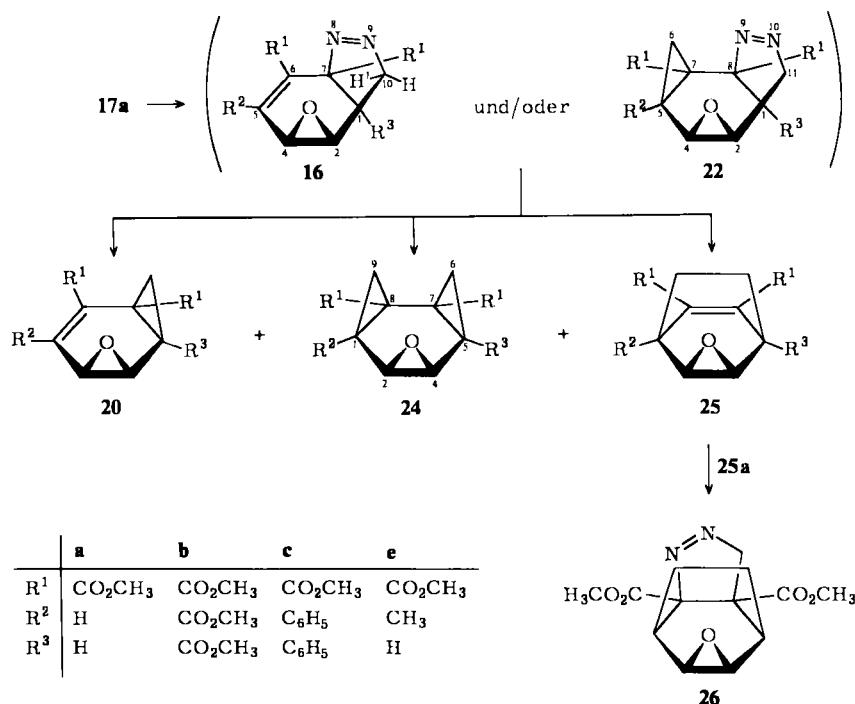
³³⁾ Vorläufige Mitteil.: H. Prinzbach und D. Stusche, Helv. Chim. Acta **54**, 755 (1971).

³⁴⁾ I. Moritani, Y. Yamamoto und S. I. Murahashi, Tetrahedron Lett. **1968**, 5697; M. B. Sohn und M. Jones jr., J. Amer. Chem. Soc. **94**, 8280 (1972).

durch tripplett-sensibilisierte Anregung zurückdrängen. Sie wird beim Belichten in Aceton in der Tat weitgehend unterdrückt. Hauptprodukt ist dabei aber der Tricyclus **25a**. Letzterer – uns von einer früheren Arbeit bekannt³⁵⁾ – reagiert rasch mit Diazomethan zu dem in Äther sehr schwer löslichen 1-Pyrazolin **26** (Orientierung des 5-Rings ungewiß).

Tab. 1. Prozentuale Produktverteilung bei der Photolyse von **17a**

λ (nm)	Lösungsmittel	20e	24a	25a
280	Methanol	60–65	20–25	2–5
280	Methylenchlorid	65–70	25–30	4–8
280	Aceton	5–10	20–25	60–65

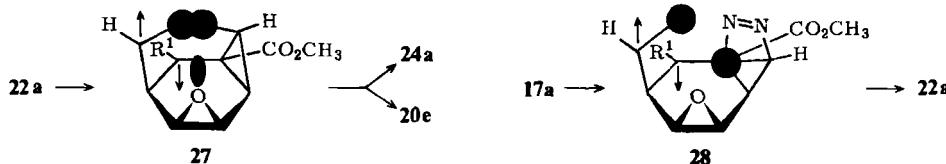


Die Adduktbildung **25a** → **26** wird zur präparativen Gewinnung von **24a** ausgenutzt. Dazu photolysiert man **17a** in Aceton zu **24a/25a** und trennt **25a** durch Einleiten von CH_2N_2 in die ätherische Lösung als **26** ab. Auf diese Weise sind isolierte Ausbeuten an **24a** von 20–25% reproduzierbar.

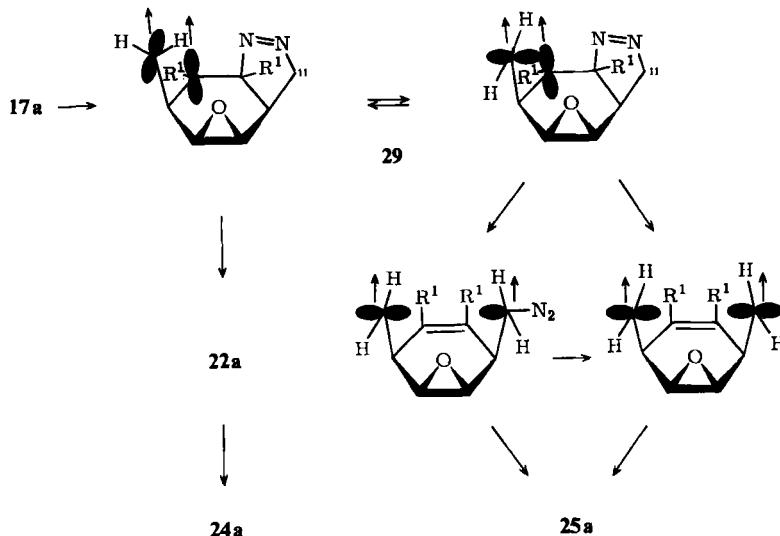
Der auch in nichtprotonischen Lösungsmitteln hohe Anteil des olefinischen Produktes **20e** bei der direkten Photolyse ist ungewöhnlich. Für eine Erklärung wäre die Kenntnis der zeitlichen Aufeinanderfolge der zu **20e** führenden Reaktionsschritte hilfreich. Es ist uns indes nicht gelungen, durch unvollständige Photolyse eines der Zwischenprodukte **16e** oder **22a** zu isolieren, anzureichern oder wenigstens spektroskopisch zu identifizieren, obgleich Vergleichsdaten für beide

³⁵⁾ Hergestellt durch partielle Hydrierung des Adduktes aus Benzoloxid und Acetylendicarbon-ester (P. Würsch, Dissertation, Univ. Lausanne 1970).

Produkte zur Verfügung standen. Wir nehmen indes an, daß die H-Wanderung erst auf der Stufe von **22a**, also nach der Schließung des einen Cyclopropanringes, ins Spiel kommt. Dafür spricht, daß an Modellen die Cyclisierung des Diradikals **27** zu **24a** durch sterische Wechselwirkungen stärker beeinträchtigt wird als die des Diradikals **28** zu **22a**. Zugunsten von **22a** als bevorzugter Vorstufe von **20e** läßt sich auch anführen, daß bei der direkten Belichtung des aus **20a** hergestellten **22a** (im Gemisch mit **23**) die Produkte **20e** und **24a** in vergleichbarem Verhältnis (ca. 3 : 1) anfallen. Ähnliche qualitative Argumente beanspruchen wir auch zur Deutung der ähnlich hohen Begünstigung von **25a** gegenüber **24a** bei der sensibilisierten Photolyse. Da die transannulare



Überbrückung zu **25a** eine Rotation um die $\text{C}^1 - \text{C}^{13}$ -, $\text{C}^5 - \text{C}^6$ -Achsen in **17a** bedingt, ist prinzipiell einzusehen, daß dieser Weg die längere Lebensdauer des Tripletzustandes voraussetzt bzw. bei der direkten Anregung kaum beschritten wird³⁶⁾. Nachdem **22a** als Zwischenstufe für **24a**, nicht aber für **25a** in Frage kommt – die sensibilisierte Anregung von **22a** liefert nur **24a** –, wird die Konkurrenz im Triplet-Diradikal **29** entschieden, wobei die Cyclisierung unter Spinumkehr zum gespannten **22a** gegenüber dem (den) zu **25a** führenden Folgeprozess(en) benachteiligt ist. Da eine direkte radikalische Substitution an C-11 in **29** sterisch kaum möglich ist, halten wir die C–C-Überbrückung nach Öffnung des Pyrazolinringes und mit freier Rotation um die C–C-Achse für plausibler.



In den nur in geringen Mengen zur Verfügung stehenden, vierfach substituierten *cis*-Bis-pyrazolinen **17b, c** fallen die H-Wanderung, in der *trans*-Verbindung **19b** auch die transannulare Brückenbildung als Konkurrenzreaktionen weg. Dementsprechend

³⁶⁾ T. Aratani, Y. Nakanisi und H. Nozaki, *Tetrahedron* **26**, 4339 (1970); P. B. Condit und R. G. Bergmann, *Chem. Commun.* **1971**, 4.

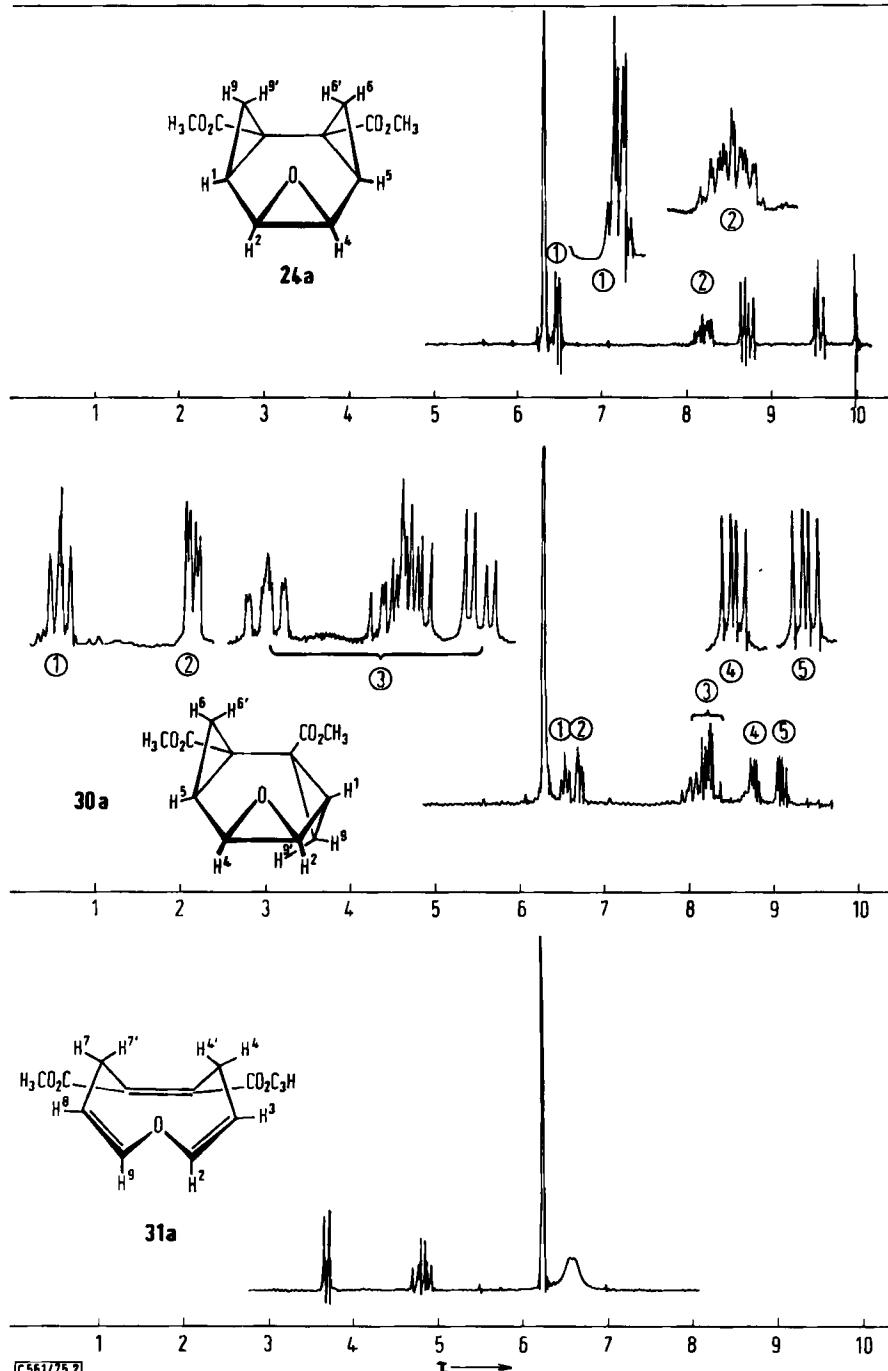
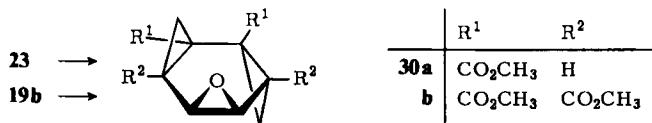


Abb. 2. ^1H -NMR-Spektren (100 und 360 MHz, CDCl_3) der Tris- σ /π-homobenzole 24a, 30a und 31a

C5617/75.2

weisen DC- und ^1H -NMR-Verfolgung der bei -20 bis -40°C durchgeführten direkten Photolyseexperimente auch auf praktisch einheitlichen Verlauf hin. Die hohe thermische Labilität der *cis*-Produkte **24b, c** machen deren Reindarstellung aufwendig und verlustreich. Durch Kristallisation aus Methanol bei -20°C wurden jeweils nichtoptimierte Reinausbeuten von ca. 65 % erzielt. Bei **17c** gelang auch die bei **17a** vergeblich angestrebte Isolierung der Mono-pyrazolin-Zwischenstufe (**22c**).

Der gegenüber **24b** thermisch stabile α -Oxa-*trans*-tetraester **30b** fällt unter gleichen Photolysebedingungen aus **19b** praktisch quantitativ ($>90\%$) an. Zur Synthese des für Vergleichszwecke wichtigen α -Oxa-*trans*-diesters **30a** hatten wir über **20a** das *trans*-Pyrazolin **23** hergestellt; da sich dieses vom *cis*-Isomeren nicht ohne stark ausbeutemindernde Zersetzung trennen ließ, wurde das ca. 1:2-Gemisch **22a/23** in Methanol belichtet, das Produktgemisch – nach thermischer Umwandlung von **20e** und **24a** in ihre leichter trennbaren π -Isomeren – chromatographisch getrennt; das kristalline **30a** wird in ca. 20proz. Ausbeute eluiert.



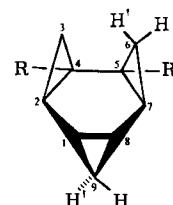
Die *cis/trans*-Isomeren **24/30** unterscheiden sich charakteristisch in ihrer thermischen Stabilität. Während die *cis*-Verbindungen sich quantitativ und irreversibel – **24a** ab 70°C , **24b, c** langsam ab 0 bzw. -20°C – in die 4,7-Dihydrooxonine **31a–c** umlagern, bleiben die *trans*-Produkte **30a, b** bis 200 – 180°C unverändert und zersetzen sich bei höherer Temperatur in völlig unspezifischer Weise.

Tab. 2. Signalzuordnung und Kopplungskonstanten zu Abb. 2

24a			30a		
OCH ₃	τ 6.30	$J_{1,2} = J_{4,5} = 4.9$ Hz	OCH ₃	τ 6.35	$J_{1,2} = 1.6$ Hz
2(4)-H	τ 6.48	$J_{1,4} = J_{2,5} = -0.2$ Hz	OCH ₃	τ 6.36	$J_{1,4} = 0.8$ Hz
1(5)-H	τ 8.20	$J_{1,5} \leq 0.1$ Hz	4-H	τ 6.56	$J_{1,9} = 9.6$ Hz
6(9)-H	τ 8.71	$J_{1,9} = J_{5,6} = 9.8$ Hz	2-H	τ 6.73	$J_{1,9} = 7.2$ Hz
6'(9')-H	τ 9.56	$J_{1,9'} = J_{5,6'} = 5.9$ Hz	1-H	τ 8.02	$J_{2,4} = 4.4$ Hz
		$J_{2,4} = 4.1$ Hz	5-H	τ 8.19	$J_{2,5} \leq 0.1$ Hz
		$J_{6,6'} = J_{9,9'} = 5.2$ Hz	9-H	τ 8.22	$J_{4,5} = 4.9$ Hz
			6-H	τ 8.30	$J_{5,6} = 10.0$ Hz
			6'-H	τ 8.80	$J_{5,6'} = 9.6$ Hz
			9'-H	τ 9.10	$J_{6,6'} = 4.3$ Hz
					$J_{9,9'} = 4.7$ Hz

31a		
2(9)-H	τ 3.65	$J_{2,3} = J_{8,9} = 5.5$ Hz
3(8)-H	τ 4.80	$1/2(J_{2,4} + J_{2,4'}) =$
OCH ₃	τ 6.20	$1/2(J_{7,9} + J_{7',9}) = 1.7$ Hz
6,6'(9,9')-H	τ 6.55	$1/2(J_{3,4} + J_{3,4'}) =$
		$1/2(J_{7,8} + J_{7',8}) = 8.0$ Hz

	R ¹	R ²
31a	CO ₂ CH ₃	H
b	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃
c	CO ₂ CH ₃	C ₆ H ₅



4: R = H

4a: R = CO₂CH₃

Die Strukturzuordnung der Produkte **24a–c**, **30a, b** und **31a–c** ergibt sich jeweils zwingend aus dem Syntheseweg und wird durch die Spektren (IR, UV, ¹H-, ¹³C-NMR, MS) abgesichert (s. exp. Teil). Für die *cis/trans*-Isomeren **24a/30a** sind die ¹H-NMR-Spektren und die zum Teil durch Spektrensimulation bestimmten Kopplungsparameter in Tab. 2 wiedergegeben. Besonders hingewiesen sei auf die Vicinalkopplungen *J*_{1,2} von 4.9 Hz zwischen den *cis*- bzw. 1.6 Hz zwischen den *trans*-angeordneten Cyclopropan-/Oxiranringen. Diese entsprechen gut den an Modellen für die *cis/trans*-Gerüste **24/30** abgeschätzten Interplanarwinkeln von 0 bzw. ca. 70° und den nach der modifizierten Karplus-Beziehung berechneten Kopplungs-Beträgen²⁰⁾. Die in diesen Modellbetrachtungen vorausgesetzte Planarität des Sechsringes ist durch eine Röntgenstrukturanalyse für die *cis*-Verbindung **24a** erwiesen³⁷⁾. Aus der ebenen Struktur resultierende H-H-Wechselwirkungen zwischen den inneren Wasserstoffen 6'(9')-H – im Ausmaß wichtig für die Berechnung der Bildungsenthalpie des *cis*-Gerütes **5** – werden aber aus den ¹H-Verschiebungen nicht ersichtlich. Bei der Gegenüberstellung der für die *cis/trans*-Produkte **24a–c/30a, b**, der für das *trans*-Tris- σ -homobenzol **4**³⁸⁾ bzw. dessen 4,5-Dicarbonsäure-dimethylester (**4a**)³⁹⁾ gemessenen äußeren und inneren [3(3')-H, 6(6')-H, 9(9')-H] Protonenresonanzwerte (Tab. 3) wird deutlich, daß nach Berücksichtigung

Tab. 3. Chemische Verschiebungen (τ ; CDCl₃) der Methylenprotonen in den *cis/trans*-Tris- σ -homobenzolen **24a–c**, **30a, b** und **4, 4a**

	24a	24b	24c	30a	30b	4a	4 ³⁸⁾
6-H	8.71	7.98	8.12	8.30	7.87	8.44	9.5
6'-H	9.56	9.16	8.88	8.30	8.53*)	9.44	10.1
9-H				8.22	7.87	9.2	9.6
9'-H				9.10	8.21*)	9.79	9.9

*) Vertauschbar.

der hier sehr typischen Substituenteneinflüsse⁴⁰⁾ für die 6'(9')-Wasserstoffe im esterfreien *cis*-Oxa-Gerüst **24a** eine chemische Verschiebung von τ = 10–10.5 zu erwarten und daß der O-Einfluß auf die Verschiebung der inneren Protonen nur relativ gering ist. Demnach wird eine durch die transannulare H-H-Kompression in **24a–c** und **4, 4a**

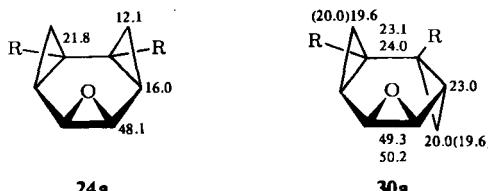
³⁷⁾ R. E. Davis und H. Prinzbach, in Vorbereitung.

³⁸⁾ M. Engelhard und W. Lüttke, Angew. Chem. 84, 346 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 11, 310 (1972).

³⁹⁾ H. Prinzbach und R. Schwesinger, Angew. Chem. 84, 988 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 11, 940 (1972).

⁴⁰⁾ L. M. Jackman und S. Sternhell, Applications of NMR-Spectroscopy in Organic Chemistry, 2. Aufl., S. 71, 227, Pergamon Press, London 1969.

verursachte paramagnetische Verschiebung durch den entgegengesetzt wirkenden Anisotropieeffekt der jeweils gegenüberliegenden Cyclopropan- und evtl. auch Oxiran-Ringe⁴⁰) überdeckt. Ein transannularer Effekt wird möglicherweise in den ¹³C-Daten evident. Durch selektive Entkopplungsexperimente und durch Verknüpfung mit den 360-MHz-Protonenspektren sind die in den nachstehenden Formelbildern gegebenen Zuordnungen möglich geworden (CDCl₃; ppm). Den gegenüber C-6(9) in **30a** um ca. 8 ppm höheren δ-Wert in **24a** interpretieren wir mit allem notwendigen Vorbehalt als Indiz eines durch die räumliche Nähe bedingten γ-Effekts⁴¹). Im Zusammenhang mit dem weiter unten diskutierten Mechanismus der nur von den *cis*-Isomeren **24a**–**c** befolgten 3σ → 3π-Isomerisierung ist auch die relativ gute Übereinstimmung der Basis-¹³C-Verschiebungen von **24a** und **30a** bemerkenswert. Mit der für eine homokonjugative Beziehung der Walsh-Orbitale im Grundzustand günstigen *cis*-Anordnung der drei Dreiringe in **24a**⁴²) ist somit auch nach Ausweis dieser sehr empfindlichen Sonde keine



Besonderheit verknüpft. Die im ^1H -NMR-Spektrum des Triens **31a** (Abb. 2) ausgewiesene Äquivalenz der Methylenprotonen wird durch Abkühlen der Probe auf -65°C aufgehoben. Wegen der Komplexität der Kopplungsverhältnisse ist indes keine eindeutige Aussage bezüglich irgendwelcher Vorzugskonformationen möglich. Aufschlußreicher sind hier die ^{13}C -Messungen. Bei nur geringfügiger Temperaturabhängigkeit von Signalform und chemischer Verschiebung der übrigen Ring-Kohlenstoffatome wird für C-3, C-8 bei -65°C ein scharfes, bei 30°C ein sehr verbreitetes, bei 50°C ein wiederum scharfes Signal bei $\delta = 117.8, 115.5$ bzw. 115.3 ppm registriert. Bei -65°C liegt offenbar nur ein Konformer mit zweizähliger Symmetrie (Krone wie in Formelbild **31** oder symmetrischer Sattel mit äquivalenten CH_2 -Gruppen) vor, während bei höherer Temperatur mindestens zwei Konformere im Gleichgewicht stehen, die relativ deutlich verschiedene chemische Verschiebungen für C-3, C-8 aufweisen. Geht man davon aus, daß die Estersubstituenten keinen entscheidenden Einfluß auf die konformativ Beweglichkeit haben, so ergibt sich für 4,7-Dihydrooxonin (1-Oxa-2,5,8-cyclononatrien) gegenüber 1,4,7-Cyclononatrien (T_{coal} ca. $30-40^\circ\text{C}$)⁴³⁾ eine wesentlich höhere Flexibilität. Ein naheliegendes Beispiel für diese beim Ersatz einer Methylengruppe durch ein Sauerstoffatom nicht ungewöhnliche Konsequenz findet sich in den benzoanellierten 1,4,7-Cyclononatrienen⁴⁴⁾. Im 4,7-Dihydro-1,4,7-trioxonin (1,4,7-Trioxa-2,5,8-cyclonona-

⁴¹⁾ J. B. Stothers, Carbon-13-NMR-Spectroscopy, S. 57, 115, Academic Press, New York 1972.

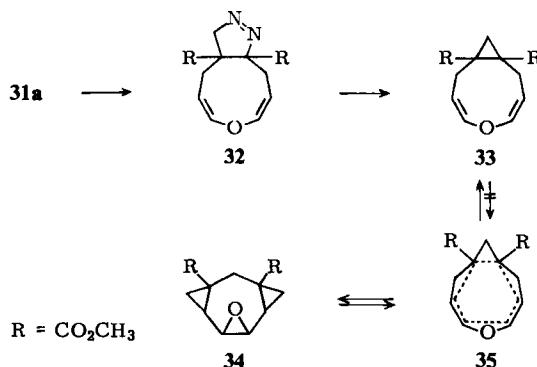
42) E. Heilbronner, R. Gleiter, T. Hoshi und A. de Meijere, *Helv. Chim. Acta* **56**, 1594 (1973).
 43) W. R. Roth, *Liebigs Ann. Chem.* **671**, 10 (1964); P. Radlick und S. Winstein, *J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 12120 (1960).

(44) T. S. Lai and K. Ueda, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 1973, 2895; *ibid.*, *J. Lit.*, 1973, 19.

⁴⁴ T. Sato und K. Uno, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1973**, 895; dort zit. Lit., vgl. l. c.¹⁹ in H. Günther, J. B. Pawliczek, B. D. Tunggal, H. Prinzbach und R. Levin, Chem. Ber. **106**, 984 (1973).

trien) wird nach bisher orientierenden Untersuchungen Koaleszenz selbst bei -140°C noch nicht erreicht⁴⁵⁾.

Ausgehend von **31a** haben wir über die Photolyse des 1-Pyrazolins **32** in zwei quantitativ verlaufenden Stufen das Cyclopropanierungs-Derivat **33** synthetisiert. An Homo-cyclononatrienen wie **33** sind wir im Zusammenhang mit der Frage einer $3\sigma \rightarrow 3\pi$ -Isomerisierung in *cis*-Tris- σ -homotropiliden-Systemen, hier speziell in dem auf anderem Weg angestrebten Oxa-tris- σ -homotropiliden-diester **34** interessiert⁴⁵⁾. Eine Spaltung der durch die Esterreste und durch eine Stabilisierung im Sinne von **35** aktivierten Cyclopropan-C-C-Bindung in **33** findet bis 200°C nicht statt.



Die kinetischen und thermodynamischen Parameter der durchweg nach erster Ordnung ablaufenden, vom Medium (CCl_4 , Aceton, Acetonitril) kaum beeinflußten thermischen Bis- und Tris-homo- σ/π -Isomerisierungen haben wir $^1\text{H-NMR}$ -spektrometrisch (**20a**, **e** \rightleftharpoons **21a, e** und **24a** \rightarrow **31a**) bzw. wegen geringer Substanzmengen UV-spektrometrisch bestimmt (**24b, c** \rightarrow **31b, c**); sie sind mit den Werten der Isomerisierung des Aza-tris- σ -homobenzols **36** (zu **37**)⁴⁶⁾ und den von *Günther, Schubert* und *Vogel*⁴⁷⁾ für das Benzoloxid \rightleftharpoons Oxepin-Gleichgewicht (**13g** \rightleftharpoons **14g**) publizierten Daten in Tab. 4 zusammengestellt. Dieser Vergleich wird durch die unterschiedlichen Substitutionsverhältnisse beeinträchtigt; unsere Bemühungen, die als Modelle geeigneteren Diester **13a/14a** bzw. **38a/39a** zu vermessen, waren daran gescheitert, daß bis -120°C der Koaleszenzpunkt noch nicht erreicht wurde. Da bei **13g** \rightleftharpoons **14g** (wie auch bei **38b** \rightleftharpoons **39b**)⁴⁷⁾ die Koaleszenz aber oberhalb -120°C liegt, kann die hierfür angegebene Aktivierungsenergie als oberer Grenzwert für **13a** \rightleftharpoons **14a** gelten. Die Homologisierung von **13a** zu **20a** wirkt sich demnach sehr viel stärker auf die E_a -Werte aus (ΔE_a ca. 16 kcal/mol) als die Homologisierung von **20a** zu **24a** (ΔE_a ca. 3 kcal/mol). Ausgesprochen gering ist die Auswirkung der zusätzlichen Phenylreste in **24c** wie auch der Austausch von Sauerstoff gegen Stickstoff (**36**). Wir werden auf die Bedeutung dieser kinetischen Daten für die Formulierung des Reaktionstyps im nächsten Abschnitt zurückkommen. Was die thermodynamischen Größen betrifft, so gleichen die Gleichgewichte **20a, e** \rightleftharpoons **21a, e** insofern dem Benzoloxid \rightleftharpoons Oxepin-Fall (**13g** \rightleftharpoons **14g**), als die bicyclischen Tautomeren

⁴⁵⁾ S. z. B. *H. Prinzbach, V. Wessely* und *H. Fritz*, *Tetrahedron Lett.* 1976, im Druck.

⁴⁶⁾ *H. Prinzbach, D. Stusche, J. Markert* und *H.-H. Limbach*, *Chem. Ber.* **109** (1976), im Druck.

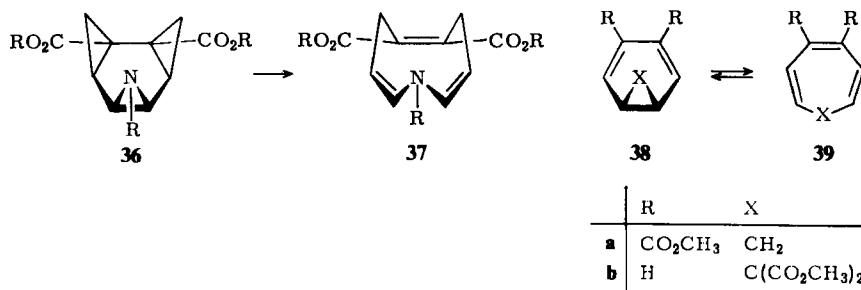
⁴⁷⁾ *H. Günther, R. Schubert* und *E. Vogel*, *Z. Naturforsch.*, Teil B **22**, 25 (1967); *M. Görlitz* und *H. Günther*, *Tetrahedron* **25**, 4467 (1969).

Tab. 4. Kinetische und thermodynamische Daten von σ / π -Umwandlungen in Mono-, *cis*-Bis- und *cis*-Tris- σ -homobenzolen

	E_a (kcal/mol)	$\lg A$	ΔH^0 (kcal/mol)	ΔS^0 (e. u.)	$\Delta G^0(100^\circ\text{C})$ (kcal/mol)
13g \rightleftharpoons 14g	$\rightarrow 9.1$ $\leftarrow 7.2$	14.4 12.1	1.7	10.5	-2.1 ^{a)}
20a \rightleftharpoons 21a^{b)}	$\rightarrow 24.5 \pm 2$ $\leftarrow 21.0 \pm 2$	12.2 10.0	3.7	11.1	-0.4
20e \rightleftharpoons 21e^{c)}	$\rightarrow 23.5 \pm 2$ $\leftarrow 19.7 \pm 2$	9.9 8.0	4.2	14.1	-1.1
24a \rightarrow 31a^{d)}	27.4 ± 2	12.5			
24b \rightarrow 31b	23 ± 1.5	12.1			
24c \rightarrow 31c	23 ± 1.5	12.8			
36 \rightarrow 37^{d)}	26.5	12.9			

^{a)} Extrapoliert aus den Daten von l.c.⁴⁷⁾.^{b)} CCl₄.^{c)} CD₃CN.^{d)} CD₃CN (CD₃COCD₃).

die energieärmeren und nur aus Entropiegründen den monocyclischen Strukturen im Gleichgewicht (100°C) unterlegen sind. Die „Irreversibilität“ der Isomerisierungen **24a-c \rightarrow 31a-c** findet in dem für die Modellreaktion **5 \rightarrow 8** abgeschätzten ΔH^0 -Betrag von rund -18 kcal/mol und in einer zweifellos deutlich positiven Reaktionsentropie ihre Erklärung⁴⁸⁾. Vergleicht man damit den von *Berson*⁴⁹⁾ für die Fragmentierung des Cyclohexans in drei Äthyleneinheiten errechneten ΔH^0 - und ΔF^0 -Betrag von +67 bzw. +41.2 kcal/mol, so wird die Sonderstellung des Tris- σ -homobenzol-Gerüstes bezüglich der Bereitschaft zur $3\sigma \rightarrow 3\pi$ -Umwandlung offensichtlich.

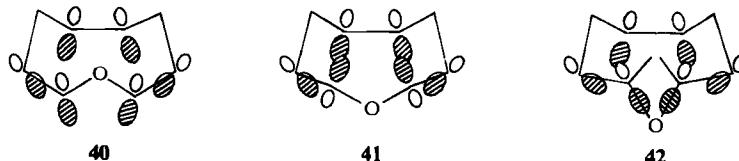


Anmerkungen und mechanistische Erörterungen

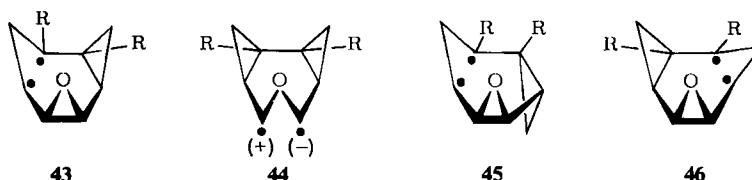
Carbo- und heterocyclische Tris- σ -homobenzole interessieren uns vor allem als energiereiche Synthesewischenstufen⁵⁰⁾. Unter diesem präparativen Aspekt ist das hier beschriebene Verfahren der Homologisierung von Benzoloxiden sehr eng begrenzt und ausbeutemäßig durchweg ungünstig. Der Akzent dieser Untersuchungen liegt

⁴⁸⁾ R. Schwesinger, Diplomarbeit, Univ. Freiburg 1971.⁴⁹⁾ J. A. Berson, S. S. Olin, E. W. Petillo jr. und P. Bickart, Tetrahedron **30**, 1639 (1974).⁵⁰⁾ H. Prinzbach, R. Keller und R. Schwesinger, Angew. Chem. **87**, 626 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 632 (1975).

deshalb mehr auf den mechanistischen Schlußfolgerungen, die sich an Hand des unterschiedlichen thermischen Verhaltens der *cis-trans*-Isomeren **24a–c** und **30a, b** machen lassen. Diese gipfeln in der Feststellung, daß die $3\sigma \rightarrow 3\pi$ -Isomerisierungen **24** → **31** als $[\sigma 2s + \sigma 2s + \sigma 2s]$ -Cycloreversionsreaktionen⁵¹⁾ klassifiziert werden können. Nur den *cis*-Isomeren **24a–c** steht dieser durch synchrone, disrotatorische Öffnung der drei Dreiringe charakterisierte und durch Spannungsabnahme sowie „homoaromatische“ Elektronendelokalisierung energetisch begünstigte Reaktionsweg (**40**) offen. Im Falle



der *trans*-Verbindungen **30a, b** sind ähnlich günstige Überlappungsverhältnisse mit einer erheblichen Spannungszunahme ($[\sigma 2s + \sigma 2a + \sigma 2a]$ -Prozeß (**42**) zum *cis,trans,trans*-Dihydrooxonin) bzw. ist ein weitgehend spannungsfreier Weg mit einer wenig effizienten Überlappung im Frühstadium der Reaktion verbunden ($[\sigma 2s + \sigma 2s + \sigma 2s]$, **41**). Dabei soll die in ihrer Symmetrie idealisierte Formulierung des „tris-homoaromatischen“ Übergangszustandes **40** keineswegs einen totalen Gleichschritt, sondern nur die Kooperation in der Bindungsspaltung zum Ausdruck bringen. Dieser Synchronmechanismus wird gestützt durch die Größenordnung der für die Umwandlungen **24a–c** → **31a–c** gemessenen Aktivierungsenergien bzw. vor allem durch die in **24b, c** → **31b, c** und **36** → **37** dokumentierte Geringfügigkeit des Einflusses von Substituenten und Heteroatom (Tab. 4). Gegen die Alternative eines mehrstufigen radikalischen Prozesses sprechen auch folgende Überlegungen. Ein solcher Prozeß sollte bei **24a** eher mit der Homolyse zu **43** als zu **44**⁵²⁾ einsetzen. Bei **30a** erhält unter stereoelektronischen Gesichtspunkten **45** den Vorzug vor **46**⁵³⁾.



Da sich **43** und **45** in erster Näherung nur in der Stabilisierung eines Radikalzentrums – keine günstig bisektierte Anordnung des *trans*-Cyclopropanringes⁵⁴⁾ – und einer

⁵¹⁾ R. B. Woodward und R. Hoffmann, Angew. Chem. **81**, 797 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 781 (1969).

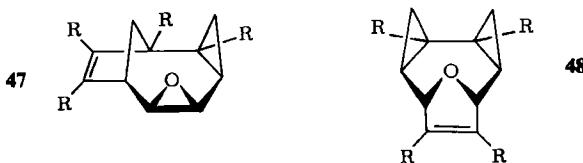
⁵²⁾ J. C. Martin und J. W. Timberlake, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 978 (1970); W. C. Danen, C. T. West, T. T. Kessler und T. J. Tipton, ebenda **94**, 4830 (1972); W. C. Danen, ebenda **94**, 4835 (1972).

⁵³⁾ Die aus Cyclopentadien und 1,3-Cyclohexadien dargestellten *cis/trans*-Dicyclopropylderivate wurden in stark unterschiedlichen Temperaturbereichen pyrolysiert. Es liegen leider keine quantitativen Angaben darüber vor, um wieviel leichter die *cis*- gegenüber den *trans*-Isomeren und möglicherweise dem Cyclopropan selbst umlagern (unveröffentlichte Versuche von W. v. E. Doering und W. Grimmel, zitiert in W. v. E. Doering und W. Roth, Angew. Chem. **75**, 27 (1963); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **2**, 115 (1963)).

⁵⁴⁾ E. F. Hayes und A. K. Q. Siu, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 2090 (1971).

Verringerung der transannularen H,H-Kompression unterscheiden, ist der Reaktivitätsunterschied zwischen **24a** und **31a** auf der Basis von zu **43** und **45** ähnlichen, geschwindigkeitsbestimmenden Übergangszuständen kaum zu verstehen. Zur Abschätzung der für eine Homolyse **24a** \rightarrow **43** plausiblen Aktivierungsenergie sind die von *Flowers* und *Penny* publizierten kinetischen Daten der Gasphasenpyrolyse von Bicyclo[4.1.0]heptan⁵⁵⁾ und 7-Oxabicyclo[4.1.0]heptan⁵⁶⁾ hilfreich. Für die Homolyse der internen Cyclopropanbindung im Bicyclo[4.1.0]heptan lässt sich daraus eine Aktivierungsenergie von ca. 60 kcal/mol grob abschätzen⁵⁷⁾. Zieht man davon 4 kcal/mol für die Estergruppe⁵⁸⁾ und 5 kcal/mol (rund die Hälfte des bei der ΔH^0 -Berechnung von **5** für Winkelauflaufung und H,H-Wechselwirkungen eingesetzten Betrages⁴⁸⁾) für die größeren Spannungseffekte in **43** ab, so bleibt eine Diskrepanz von ca. 25 kcal/mol. Selbst bei Zugeständnis von Mediumeffekten, einer potentiellen Reversibilität von **24a** \rightleftharpoons **43** und einer möglicherweise unterschätzten Gesamtspannung in **24a** übersteigt diese Diskrepanz bei weitem den für die Stabilisierung von zwei Radikalzentren durch Cyclopropan- bzw. Oxiranringe experimentell und theoretisch erhärteten Betrag von ca. 8–10 kcal/mol^{55, 59)}.

Wir haben versucht, Zwischenstufen wie **43**–**46** durch Pyrolyse von **24a** in Acetylendicarbonester bzw. in Gegenwart von Tetracyanäthylen oder *N*-Phenyltriazolindion abzufangen. Bei der für derartige Zwischenstufen typischen geringen kinetischen Stabilität ist das Nichtauftreten von Addukten des Typs **47** oder **48**⁶⁰⁾ allerdings kein gewichtiges Argument gegen einen mehrstufigen Reaktionsverlauf.



Die hier bevorzugte Beschreibung der Isomerisierungen **24** \rightarrow **31** als [σ 2s + σ 2s + σ 2s]-Cycloreversionen lässt die n-Elektronenpaare des Oxiran-Sauerstoffs unberücksichtigt. Diese „Statistenrolle“ der n-Elektronenpaare bei der Ringöffnung des *cis*-Tris- σ -homobenzolgerüstes – von *Grimme*⁶¹⁾ auch für Homotropiliden-Umlagerungen konstatiert – wird dadurch unterstrichen, daß der Ersatz von einer (Elektronenzahl $n = 6$ bzw. 8), von 2 ($n = 6$ bzw. 10)⁶²⁾ bzw. von 3 Methylenenheiten ($n = 6$ bzw. 12)⁶³⁾ in **5**^{13, 64)}

⁵⁵⁾ *M. C. Flowers* und *D. E. Penny*, Int. J. Chem. Kinet. **5**, 469 (1973).

⁵⁶⁾ *M. C. Flowers*, *D. E. Penny* und *J.-C. Pommelat*, Int. J. Chem. Kinet. **5**, 353 (1973); *M. C. Flowers* und *D. E. Penny*, ebenda **6**, 161 (1974).

⁵⁷⁾ *H. M. Frey* und *R. Walsh*, Chem. Rev. **69**, 103 (1969).

⁵⁸⁾ *D. S. Kabakoff*, *J.-C. G. Bünzli*, *J. F. M. Oth*, *W. B. Hammond* und *J. A. Berson*, J. Amer. Chem. Soc. **97**, 1510 (1975).

⁵⁹⁾ *M. C. Flowers* und *H. M. Frey*, J. Chem. Soc. **1962**, 1689; *H. E. O. Neal* und *S. W. Benson*, J. Phys. Chem. **72**, 1866 (1968).

⁶⁰⁾ *A. Dahmen*, *H. Hamberger*, *R. Huisgen* und *V. Markowski*, Chem. Commun. **1971**, 1192; dort zit. Lit.

⁶¹⁾ *H. Klein* und *W. Grimme*, Angew. Chem. **86**, 742 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 672 (1974).

⁶²⁾ *E. Vogel*, *H.-J. Altenbach* und *E. Schmidbauer*, Angew. Chem. **85**, 862 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 838 (1973).

⁶³⁾ Von Herrn Dr. *D. E. Penny*, University of Reading, England, wurde für das *cis*-Trioxa-tris- σ -homobenzol in der Gasphase zwischen 242–264°C ein E_a -Wert von 42 ± 1.5 kcal/mol erhalten (J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, **1976**, 36).

⁶⁴⁾ *A. de Meijere*, *D. Kaufmann* und *O. Schallner*, Tetrahedron Lett. **1973**, 553.

durch Sauerstoff- bzw. Stickstoff-Atome einen praktisch steten Anstieg der Aktivierungsenergie der jeweiligen $3\sigma \rightarrow 3\pi$ -Isomerisierung zur Folge hat. Auf diesen Einfluß von Heteroatomen auf die Valenzisomerisierung von Bis- und Tris- σ -homobenzol-Verbindungen werden wir in der nachfolgenden Arbeit⁴⁶⁾ noch näher eingehen.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt. — Zu danken haben wir Herrn Dr. H. Fritz, Ciba-Geigy, Basel, für die Hochfeld- ^1H -NMR-Spektren, der *VEBA-Chemie AG* für großzügige Förderung.

Experimenteller Teil

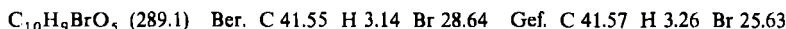
Schmelzpunkte: Gerät nach Tottoli (Fa. Büchi), unkorrigiert. — Elementaranalysen: analytische Abteilung des Chemischen Laboratoriums Freiburg i. Br. — IR: Beckman IR 5 A (es werden nur einzelne prominente Banden aufgeführt). — UV: Zeiss RPQ 20 A/C und DMR 21. — ^1H -NMR: Varian A-60, Varian HA-100, Bruker HX-360 (τ -Werte jeweils auf Tetramethylsilan als internen Standard bezogen). — ^{13}C -NMR: Varian XL-100/15 ($\delta_{\text{TMS}} = 0$). — Die Belichtungsexperimente wurden unter Sauerstoffausschluß (Durchleiten von hochgereinigtem Stickstoff) mit wassergekühlten Quecksilberhochdruckbrennern (Hanau Q 81, Hanovia 679 A-36) unter Verwendung von Vycor- (Filtergrenze ca. 230 nm) bzw. Pyrexglas (Filtergrenze ca. 280 nm) durchgeführt.

2-Brom-7-oxabicyclo[4.1.0]hepta-2,4-dien-3,4-dicarbonsäure-dimethylester (13d)

5-Brom-7-oxabicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2,3-dicarbonsäure-dimethylester: 10 g (6.8 mmol) 3-Bromfuran⁶⁵⁾ werden mit 20 g Acetylendicarbonsäure-dimethylester in 10 ml CCl_4 6.5 h rückfließend erhitzt. Das Rohprodukt wird chromatographiert (SiO_2 , Benzol/Essigester 10:1). Nach Abziehen des Lösungsmittels 14 g (71 %) hellgelbes, wenig stabiles Öl, das ohne weitere Reinigung zur Photolyse verwendet wird. — ^1H -NMR (CCl_4): $\tau = 2.89$ (d, $J_{1,6} = 2$ Hz, 6-H), 4.42 (m, 1-H), 4.59 (d, $J_{1,4} = 2$ Hz, 4-H), 6.18 (s, OCH_3), 6.20 (s, OCH_3).

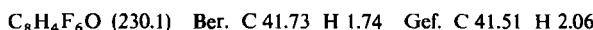
1-Brom-3-oxatetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-6,7-dicarbonsäure-dimethylester: Die Lösung von 0.5 g (1.7 mmol) des Brom-oxanorbornadiens in 60 ml Äther wird 2 h bei -30°C belichtet (Pyrexfilter). Nach Abziehen des Lösungsmittels (0°C) gelbes sehr instabiles Öl, das ohne weitere Reinigung zur Thermolyse eingesetzt wird. — ^1H -NMR (CCl_4): $\tau = 5.05$ (d, 2-H), 5.12 (dd, 4-H), 6.25 (s, OCH_3), 6.30 (s, OCH_3), 6.93 (d, 5-H); $J_{2,4} = 1.7$, $J_{4,5} = 3.6$ Hz.

2.0 g (6.9 mmol) des Brom-oxaquadricyclans werden in 50 ml CCl_4 1 h unter Rückfluß erhitzt. Der braune Rückstand wird chromatographiert (SiO_2 , Benzol/Essigester 20:1). Aus Methanol 1.1 g (55 %) 13d, farblose Kristalle, Schmp. 91°C . — UV (Äthanol): $\lambda_{\text{max}}(\varepsilon) = 289$ nm (4000), $\varepsilon_{230} = 4800$. — IR (KJ): 3040, 2990, 2940 (C—H), 1730, 1710 (C=O), 1620 cm^{-1} (C=C). — ^1H -NMR (CDCl_3): $\tau = 2.56$ (d, 5-H), 5.55 (d, 1-H), 5.78 (dd, 6-H), 6.12 (s, OCH_3), 6.20 (s, OCH_3); $J_{1,6} = 3.6$, $J_{5,6} = 4$ Hz.



2,5-Bis(trifluormethyl)-7-oxabicyclo[4.1.0]hepta-2,4-dien (13f)

2,3-Bis(trifluormethyl)-7-oxabicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien: 4.0 g (59 mmol) Furan und 12.0 g (73 mmol) Hexafluor-2-butin (bei -80°C einkondensiert) bleiben 100 h bei 0°C im Bombenrohr stehen. 11 g (81 %) farblose Flüssigkeit, Sdp. $38^\circ\text{C}/25$ Torr. — UV (Äthanol): $\lambda_{\text{max}}(\varepsilon) = 258$ (sh, 120), 229 nm (sh, 260). — IR (Film): 1700, 1560, 1350, 1310, 1280 (CF), 1140 cm^{-1} (CF). — ^1H -NMR (CDCl_3): $\tau = 2.73$ (m, 5-, 6-H), 4.31 (m, 1-, 4-H).



⁶⁵⁾ R. Fikentscher, H. Kröper und J. Sund in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. VI/4, S. 675, Thieme, Stuttgart 1966.

1,5-Bis(trifluormethyl)-3-oxatetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan: Die Lösung von 2.5 g (11 mmol) 2,3-Bis(trifluormethyl)-7-oxabicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien in 350 ml Aceton wird 5 h bei -40 °C bestrahlt (Pyrexfilter, N₂), das Lösungsmittel bei 0 °C abgezogen und der Rückstand destilliert. 2.0 g (80 %) farblose Flüssigkeit, die bei -30 °C kristallisiert. Sdp. 60 °C/28 Torr. - UV (Äthanol): $\epsilon_{230} \approx 10$. - IR (Film): 1440, 1340, 1285 (CF), 1150 cm⁻¹ (CF). - ¹H-NMR (CCl₄): τ = 5.1 - 5.3 (m, 2-, 4-H), 7.2 - 7.4 (m, 6-, 7-H).

C₈H₄F₆O (230.1) Ber. C 41.73 H 1.74 Gef. C 41.58 H 1.79

2.0 g (8.7 mmol) des 3-Oxaquadricyclans werden 24 h im Bombenrohr auf 120 °C erhitzt, anschließend wird destilliert. 1.6 g (80 %) **13f**, gelbliche Flüssigkeit, Sdp. 106 °C/180 Torr. - UV (Äthanol): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 257$ nm (ca. 4850). - IR (Film): 1660, 1640, 1600 (C=C), 1410, 1290 (CF), 1125 cm⁻¹ (CF). - ¹H-NMR (CCl₄): τ = 3.21 (br. s, $\Delta\nu_{1/2} = 3.1$ Hz, 3-, 4-H), 5.37 (str. s, 1-, 6-H).

C₈H₄F₆O (230.1) Ber. C 41.73 H 1.74 Gef. C 41.58 H 1.82

Das Produkt enthält ca. 5 % des 3,4-disubstituierten Isomeren, welches durch Chromatographie an einer SiO₂-Säule (n-Pentan) abgetrennt werden kann. Für die Umsetzung mit CH₂N₂ wurde das Gemisch eingesetzt.

8,9-Diaza-3-oxa-cis-tricyclo[5.3.0.0^{2,4}]deca-5,8-dien-6,7-dicarbonsäure-dimethylester (16a): Der Lösung von 2.1 g (10 mmol) **13a/14a**¹⁹ in 100 ml Äther werden 0.5 g (12 mmol) Diazomethan zugefügt; das nach 5 stdg. stehenlassen (0 °C, Lichtausschluß) abgesaugte kristalline Pyrazolin wird aus Methylenechlorid/Äther umkristallisiert. 1.6 g (65 %) farblose Kristalle, Schmp. 112 bis 114 °C (Zers.). - UV (Methanol): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 322$ nm (180), $\epsilon_{232} = 5900$. - IR (KBr): 3020, 2970, 2860 (C-H), 1740, 1720 (C=O), 1560 cm⁻¹ (N=N). - ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 3.44 (m, 5-H), 4.85 (ABX, 10-H), 5.31 (ABX, 10'-H), 7.43 (ABX, 1-H), 6.4 - 6.6 (m, 2-, 4-H), 6.13 (OCH₃), 6.30 (OCH₃); $J_{1,10} = 2.6$, $J_{1,10'} = 8.3$, $J_{2,4} = 3.7$, $J_{2,5} = 0.7$, $J_{4,5} = 3.8$, $J_{10,10'} = 17.5$ Hz.

C₁₁H₁₂N₂O₅ (252.2) Ber. C 52.38 H 4.80 Gef. C 52.18 H 4.92

1,5-Diphenyl-8,9-diaza-3-oxa-cis-tricyclo[5.3.0.0^{2,4}]deca-5,8-dien-6,7-dicarbonsäure-dimethyl-ester (16c): Die Lösung von 0.5 g (1.4 mmol) **13c** und 0.4 g (9.5 mmol) Diazomethan in 25 ml Methylenchlorid bleibt bei 0 °C (Lichtausschluß) bis zum völligen Verbrauch (ca. 3 Wochen, DC-Kontrolle) von **13c** stehen. Das Lösungsmittel wird bei 0 °C abgezogen, der Rückstand aus Äther bei -20 °C umkristallisiert. 450 mg (80 %) farblose Kristalle, Schmp. 122 - 123 °C (Zers.). - UV (Acetonitril): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 329$ (sh, 550), 265 nm (7300), $\epsilon_{230} = 6800$. - ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 2.55 - 2.75 (m, 2C₆H₅), 4.56 (d, 1H), 4.70 (d, 1H), 6.30 (d, 1H), 6.4 - 6.6 (m, OCH₃ + 1H), 6.90 (s, OCH₃); $J_{2,4} = 3.5$, $J_{10,10'} = 17$ Hz.

Wegen der hohen Zersetzungswärme wurde auf eine weitere Charakterisierung verzichtet.

5-Brom-8,9-diaza-3-oxa-cis-tricyclo[5.3.0.0^{2,4}]deca-5,8-dien-6,7-dicarbonsäure-dimethylester (16d): 0.9 g (3.1 mmol) **13d** werden entsprechend **13c** mit 0.25 g (6 mmol) Diazomethan umgesetzt. Das analog isolierte Rohpyrazolin ist derart zersetzt (rasche N₂-Entwicklung), daß es ohne weitere Charakterisierung zur Herstellung von **20d** verwendet wird.

7,8,11,12-Tetraaza-3-oxa-cis-tetracyclo[8.3.0.0^{2,4}.0^{5,9}]trideca-7,11-dien-9,10-dicarbonsäure-dimethylester (17a)

a) Aus **13a/14a**: Die Lösung von 2.1 g (10 mmol) **13a/14a** und 1.25 g (30 mmol) Diazomethan in 100 ml Methylenchlorid bleibt 72 h bei 20 °C stehen; das Lösungsmittel wird abgezogen, der feste Rückstand aus Methylenchlorid/Äther (1:1) umkristallisiert. 1.9 g (65 %) farblose Kristalle, Schmp. 135 - 136 °C (Zers.).

b) Aus **16a**: Die Lösung von 2.5 g (10 mmol) **16a** und 0.5 g (12 mmol) Diazomethan in 100 ml Methylenchlorid wird nach 72 h (20 °C) wie oben aufgearbeitet. 2.9 g (100 %). - UV (Methanol): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 321$ nm (360), $\epsilon_{236} = 530$. - IR (KBr): 3000, 2950, 2840 (C-H), 1730 (C=O), 1550 cm⁻¹

(N=N). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 5.03$ (ABX, 6-, 13-H), 5.53 (ABX, 6'-, 13'-H), 6.63 (m, 2-, 4-H), 7.10 (m, 1-, 5-H), 6.20 (2OCH₃); $J_{4,5} = 4.6$; $J_{1,4} = J_{2,5} = 0.2$, $J_{1,5} \approx 0.1$, $J_{1,13} = J_{5,6} = 8.0$, $J_{1,13'} = J_{5,6'} = 5.5$, $J_{2,4} = 3.8$, $J_{6,6'} = J_{13,13'} = 17.0$ Hz. — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 169.1$ (C=O), 93.3 (C-9, -10), 81.6 (C-6, -13), 53.7 (C-2, -4), 53.5 (OCH₃), 35.7 (C-1, -5) ppm.

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_5$ (294.3) Ber. C 48.98 H 4.80 Gef. C 48.87 H 5.00

7,8,11,12-Tetraaza-3-oxa-cis- und -trans-tetracyclo[8.3.0.0^{2,4}.0^{5,9}]trideca-7,11-dien-1,5,9,10-tetracarbonsäure-tetramethylester (17b)/(19b): Der Lösung von 1.3 g (4.0 mmol) **13b/14b**²³ in 50 ml Methylenechlorid werden 850 mg (20 mmol) Diazomethan in 25 ml Äther zugesetzt. Nach 14 Tagen Stehenlassen bei 20°C (Lichtausschluß) zieht man das Lösungsmittel ab und kristallisiert den Rückstand aus wenig Methylenechlorid und Äther, anschließend aus CHCl_3 , 22 mg (1.5%) **17b**, farblose Kristalle, Schmp. 178°C (Zers.). — UV (Acetonitril): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 323$ nm (350), $\epsilon_{230} = 560$. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 4.85$ (d, 6-, 9-H), 5.40 (d, 6'-, 9'-H), 6.10 (s, 2-, 4-H), 6.26 (s, 4OCH₃); $J_{6,6'} = J_{10,10'} = 17$ Hz.

Nach Eindampfen der Mutterlauge (Methylenechlorid/Äther) und Zusatz von wenig CHCl_3 kristallisiert bei -20°C **19b** aus. Aus CHCl_3 , 100 mg farblose Nadeln (6.5%), Schmp. 176–178°C (Zers.). — UV (Acetonitril): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 321$ nm (270). — $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): $\tau = 4.82$ (d, 6-H), 4.86 (s, 13-, 13'-H), 5.16 (d, 6'-H), 6.27 (s, 2OCH₃), 6.33 (s, OCH₃), 6.38 (s, OCH₃), 6.56 (d, 1H), 6.67 (d, 1H); $J_{2,4} = 4$, $J_{6,6'} = 17$ Hz.

1,5-Diphenyl-7,8,11,12-tetraaza-3-oxa-cis-tetracyclo[8.3.0.0^{2,4}.0^{5,9}]trideca-7,11-dien-9,10-dicarbonsäure-dimethylester (17c): Die Lösung von 500 mg (1.4 mmol) **13c** in 100 ml Methylenechlorid und ca. 350 mg (8.5 mmol) Diazomethan in 40 ml Äther bleibt 7 Monate bei 0°C unter Lichtausschluß stehen. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand durch Zugabe von wenig Äther bei -20°C zur Kristallisation gebracht. 320 mg (50%) farblose Kristalle, Schmp. 160°C (Zers.). — UV (Acetonitril): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 327$ (300), 269 (sh, 270), 264 (sh, 430), 258 nm (520), $\epsilon_{240} = 1390$. — IR (KBr): 1745 (C=O), 1598 (C=C), 1495 cm^{-1} (N=N). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 2.70$ (s, 2C₆H₅), 4.63 (d, 6-, 13-H), 5.15 (d, 6'-, 13'-H), 6.02 (s, 2-, 4-H), 6.78 (s, 2OCH₃); $J_{6,6'} = J_{13,13'} = 17$ Hz.

3-Oxa-cis-tricyclo[5.1.0.0^{2,4}]oct-5-en-6,7-dicarbonsäure-dimethylester (20a): Die Lösung von 0.6 g (2.4 mmol) **16a** in 300 ml Methanol wird bei -20°C 2 h bestrahlt (Pyrexfilter). Nach Abziehen des Methanols bei 0°C wird **20a** durch Filtrieren über Silicagel gereinigt. 0.50 g (93%) farbloses Öl. Bei 20°C setzt sich **20a** langsam mit **21a** ins Gleichgewicht; die Tautomeren lassen sich jedoch schichtchromatographisch (Silicagel, Benzol/Acetonitril 9:1) trennen. — IR (Film): 3020, 2970, 2860 (C—H), 1730 (C=O), 1630 cm^{-1} (C=C). — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): Abb. 1.

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_5$ (224.2) Ber. C 58.92 H 5.40 Gef. C 58.62 H 5.48

1,5-Diphenyl-3-oxa-cis-tricyclo[5.1.0.0^{2,4}]oct-5-en-6,7-dicarbonsäure-dimethylester (20c): Die Lösung von 0.5 g (1.22 mmol) **16c** in 300 ml Methanol wird bei -40°C 30 min belichtet (Pyrexfilter), das Lösungsmittel bei 10°C abgezogen und der Rückstand aus Methylenechlorid/Äther (ca. 1:10) bei -20°C umkristallisiert. 30 mg (6%) farblose Kristalle, Schmp. 107°C (Zers.). Die Mutterlauge enthalten neben **20c** wechselnde Mengen **21c**. Durch präp. SC (Silicagel, Benzol/Essigester 10:1) lassen sich die Tautomeren trennen. — UV (Acetonitril): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 255$ nm (8900). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 2.68$ (s, 2C₆H₅), 6.25 (d, 4-H), 6.34 (d, 2-H), 6.53 (s, OCH₃), 6.75 (s, OCH₃), 7.36 (d, 8-H), 8.54 (d, 8'-H); $J_{2,4} = 3.2$, $J_{8,8'} = 4.8$ Hz.

5-Brom-3-oxa-cis-tricyclo[5.1.0.0^{2,4}]oct-5-en-6,7-dicarbonsäure-dimethylester (20d): Das aus 0.8 g (2.8 mmol) **13d** gewonnene, nicht weiter gereinigte **16d** wird in 60 ml Aceton analog **20c** belichtet und das Rohprodukt durch präp. SC (Silicagel, Benzol/Essigester 2:1) vorgereinigt. Aus Methanol 0.4 g (48 %, bez. auf **13d**) farblose Kristalle, Schmp. 90°C (Zers.). — UV (Methanol):

$\lambda_{\max}(\epsilon) = 241$ nm (5750), $\epsilon_{210} = 3000$. — IR (KJ): 1730 (C=O), 1625 cm^{-1} (C=C). — $^1\text{H-NMR}$ (CCl₄): $\tau = 6.24$ (s, OCH₃), 6.3 (dd, 2-H, verdeckt), 6.36 (s, OCH₃), 6.49 (d, 4-H), 7.6–8.2 (m, 1-, 8-H), 9.07 (dd, 8'-H); $J_{1,2} = 4.6$, $J_{1,8} = 9$, $J_{1,8'} = 6.4$, $J_{2,4} = 3.5$, $J_{8,8'} = 3.7$ Hz.

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{BrO}_5$ (303.1) Ber. C 43.59 H 3.66 Br 26.39 Gef. C 43.40 H 3.80 Br 24.18

5-Methyl-3-oxa-cis-tricyclo[5.1.0.0^{2,4}]oct-5-en-6,7-dicarbonsäure-dimethylester (20e): Die Lösung von 1.2 g (4.0 mmol) **17a** in 300 ml Methanol wird bei 20°C 2 h bestrahlt (Pyrexfilter) und das Rohprodukt nach Abziehen des Lösungsmittels mit ca. 5 ml Methanol aufgeschlämmt. Bei etwa –30°C kristallisiert **20e** aus. Das Methanol wird möglichst schnell in der Kälte abpipettiert, worauf die Kristalle beim Erwärmen schmelzen. Nach Entfernen des restlichen Methanols i. Vak. kristallisiert das Produkt innerhalb einiger Tage. Ausb. 0.58 g (61%) große, farblose Nadeln, Schmp. 82–83°C. — UV (Methanol): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 228$ nm (6100). — IR (KBr): 3100, 3000, 2969 (C—H), 1720–1740 (C=O), 1640 cm^{-1} (C=C). — $^1\text{H-NMR}$ (C₆D₆): $\tau = 6.51$ (OCH₃), 6.65 (OCH₃), 6.86 (dd, 2-H), 7.29 (d, 4-H), 7.85 (CH₃), 8.0–8.1 (m, 8-H), 8.1–8.4 (m, 1-H), 9.13 (dd, 8'-H); $J_{1,2} = 4.4$, $J_{1,4} = 0.5$, $J_{1,8} = 9.2$, $J_{1,8'} = 5.5$, $J_{2,4} = 3.6$, $J_{8,8'} = 2.7$ Hz.

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_5$ (238.2) Ber. C 60.49 H 5.92 Gef. C 60.37 H 5.76

1-Oxa-2,4,7-cyclooctatrien-4,5-dicarbonsäure-dimethylester (4H-Oxocin-5,6-dicarbonsäure-dimethylester) (21a): Die Lösung von 0.2 g (1 mmol) **20a** in 3 ml Benzol wird in einem abgeschmolzenen Röhrchen 30 min auf 110–120°C erhitzt, das Gleichgewichtsgemisch aus ca. 30% **20a** und ca. 70% **21a** durch präp. SC aufgetrennt (Silicagel, Benzol/Acetonitril 9:1, 0–10°C). Man erhält zwei dicht beieinander liegende Zonen, die mit Methylenechlorid extrahiert werden. Fraktion 1 (Fluoreszenzlösung): **21a**, farbloses Öl; Fraktion 2 (sehr schwache Fluoreszenzlösung): **20a**. Nach etwa 2 Tagen bei 25°C ist aus den reinen Fraktionen wieder ein Gleichgewichtsgemisch entstanden (Zusammensetzung ca. 60% **20a** und ca. 40% **21a**). — UV (Methanol): $\lambda_{\max} = 327$ nm. — $^1\text{H-NMR}$ (CCl₄): Abb. 1.

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_5$ (224.2) Ber. C 58.92 H 5.40 Gef. C 58.71 H 5.63

3,7-Diphenyl-1-oxa-2,4,7-cyclooctatrien-4,5-dicarbonsäure-dimethylester (3,7-Diphenyl-4H-oxocin-5,6-dicarbonsäure-dimethylester) (21c):

a) Aus **13c** ohne Isolierung von **16c**: Die Lösung von 0.50 g (1.38 mmol) **13c** in 100 ml Methylenchlorid wird mit ca. 0.3 g (7 mmol) Diazomethan in ca. 40 ml Äther versetzt und 4 Wochen bei 20°C unter Lichtabschluß belassen. Das Lösungsmittel wird abgezogen, der Rückstand in wenig Äther aufgenommen und 24 h bei –20°C belassen. Es wird filtriert, der Äther abgezogen und der Rückstand mit wenig CCl₄ versetzt. Aus dieser Lösung scheidet sich bei 20°C **21c** in farblosen Kristallen ab. Aus CCl₄ 190 mg (36%) farblose Kristalle, Schmp. 110°C. — UV (Acetonitril): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 247$ nm (27500). — IR (KJ): 3030, 3010, 2880 (C—H), 1740, 1720 (C=O), 1630 bis 1570 cm^{-1} (C=C). — $^1\text{H-NMR}$ (CCl₄): $\tau = 2.73$ (br. s, C₆H₅), 2.78 (br. s, C₆H₅), 3.40 (t, 8-H), 3.55 (s, 2-H), 6.25 (s, OCH₃), 6.45 (br. s, OCH₃ + 6-, 6'-H); 1/2($J_{6,8} + J_{6',8}$) = 1.5 Hz. — (C₆D₆): $\tau = 2.75$ –2.95 (m, 2C₆H₅), 3.42 (t, 8-H), 3.80 (s, 2-H), 6.42 (d, 6-, 6'-H), 6.50 (s, OCH₃), 6.76 (s, OCH₃); 1/2($J_{6,8} + J_{6',8}$) = 1.5 Hz.

$\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}_5$ (376.4) Ber. C 73.39 H 5.36 Gef. C 73.59 H 5.61

b) Aus **20c**: **20c** isomerisiert im Kristall bei –20°C sehr langsam, mit gut messbarer Geschwindigkeit bei 20°C zu **21c**. Die bei 30°C UV-spektroskopisch ($\lambda = 240$ nm) gemessene Halbwertszeit beträgt ca. 90 min.

3-Brom-1-oxa-2,4,7-cyclooctatrien-4,5-dicarbonsäure-dimethylester (7-Brom-4H-oxocin-5,6-dicarbonsäure-dimethylester) (21d): 100 mg (0.35 mmol) **20d** werden in 50 ml Toluol 4 h bei 100°C thermolysiert, das Lösungsmittel wird abgezogen und der ölige Rückstand durch präp. SC (Silicagel, Benzol/Essigester 3%) getrennt. Aus 1 ml Äthanol 87 mg (87%) wasserklare Kristalle.

Schmp. 76°C. – UV (Methanol): $\lambda_{\max} (\epsilon) = 289$ nm (sh, 940), $\epsilon_{230} = 5200$. – IR (KBr): 3050, 2975 (C – H), 1750 (C = O), 1640, 1628 cm⁻¹ (C = C). – ¹H-NMR (CCl₄): $\tau = 3.58$ (s, 2-H), 3.78 (dt, 8-H), 5.13 (m, 7-H), 6.20 (s, OCH₃), 6.23 (s, OCH₃), 7.12 (dd, 6-, 6'-H); 1/2($J_{6,7} + J_{6',7}$) = 7, 1/2($J_{6,8} + J_{6',8}$) = 1.7 Hz.

$C_{11}H_{11}BrO_5$ (303.1) Ber. C 43.59 H 3.66 Br 26.39 Gef. C 43.74 H 3.95 Br 25.60

¹H-NMR-spektroskopisch wurde bei 90°C eine Halbwertszeit von ca. 50 min gemessen.

3-Methyl-1-oxa-2,4,7-cyclooctatrien-4,5-dicarbonsäure-dimethylester (7-Methyl-4H-Oxocin-5,6-dicarbonsäure-dimethylester) (21e): Die Lösung von 0.24 g (1.0 mmol) **20e** in 5 ml Benzol wird in einem abgeschlossenen Röhrchen 3 h auf 120°C erhitzt. Das Gleichgewichtsgemisch aus ca. 5% **20e** und 95% **21e** wird durch präp. SC gereinigt (Silicagel, Benzol). Fraktion 1: **21e**, farbloses Öl; Fraktion 2: **20e**. – UV (Methanol): $\lambda_{\max} (\epsilon) = 330$ nm (ca. 500). – IR (Film): 3090, 2980, 2930, 2880 (C – H), 1740 (C = O), 1650, 1450 cm⁻¹ (C = C). – ¹H-NMR (CD₃CN): $\tau = 3.76$ (dt, 8-H), 3.99 (q, 2-H), 5.10 (q, 7-H), 6.28 (OCH₃), 6.29 (OCH₃), 7.02 (dd, 6-, 6'-H), 8.26 (d, CH₃); $J_{2,CH_3} = 1.7$, 1/2($J_{6,7} + J_{6',7}$) = 6.5, 1/2($J_{6,8} + J_{6',8}$) = 1.7, $J_{7,8} = 6.2$ Hz.

1,5-Diphenyl-9,10-diaza-3-oxatetracyclo[6.3.0.0^{2,4}.0^{5,7}]undec-9-en-7,8-dicarbonsäure-dimethyl-ester (22c): Die Lösung von 100 mg (0.22 mmol) **17c** in 80 ml Methanol wird 30 min bei –40°C photolysiert (Pyrexfilter), die intensiv gelbe Lösung bei ca. 10°C zur Trockne eingeengt, der Rückstand durch präp. SC (Silicagel, Benzol/Essigester 2:1) in **17c**, **22c** und **24c** getrennt. Aus Methanol fällt **22c** in farblosen Kristallen an, 60 mg (64%), Schmp. 140°C (Zers.). – UV (Acetonitril): $\lambda_{\max} (\epsilon) = 328$ (120), 268 (sh), 264 (sh), 258 (660), 252 (sh), 247 nm (sh); $\epsilon_{230} = 3750$. – IR (KJ): 3000, 2950, 2925 (C – H), 1730, 1710 (C = O), 1630, 1570, 1480 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): $\tau = 2.4$ –2.8 (m, 2C₆H₅), 4.68–4.76 (m, 11-, 11'-H), 6.34 (d, 1H), 6.64 (br. s, OCH₃ + 1H), 6.80 (s, OCH₃), 7.60 (d, 6-H), 8.42 (d, 6'-H); $J_{2,4} = 3.5$, $J_{6,6'} = 6$ Hz.

3-Oxa-cis-tetracyclo[6.1.0.0^{2,4}.0^{5,7}]nonan-7,8-dicarbonsäure-dimethylester (24a) und 3-Oxatri-cyclo[3.2.2.0^{2,4}]non-6-en-6,7-dicarbonsäure-dimethylester (25a): Die Lösung von 1.2 g (4.0 mmol) **17a** in 300 ml Aceton wird bei –10°C 2 h bestrahlt (Vycorfilter, N₂). Nach Abziehen des Acetons wird das Rohprodukt in 50 ml Äther gelöst, und 0.13 g (3.0 mmol) Diazomethan in Äther werden eindestilliert. Nach 12 stdg. Stehenlassen bei 20°C wird das schwerlösliche Addukt **26** abfiltriert und der Rückstand der ätherischen Lösung chromatographiert (Silicagel, Benzol; 1–5% Substanz auf die Säulenfüllung). Zuerst wird in einer schmalen gelben Zone eine nicht identifizierte Komponente, anschließend das farblose **24a** eluiert. Aus ca. 3 ml Methanol (–30°C) 0.24 g (25%) farblose Nadeln, Schmp. 76.5–77°C. – UV (Methanol): $\epsilon_{229} = 200$. – IR (KBr): 3020, 2960, 2860 (C – H), 1730 cm⁻¹ (C = O). – ¹H-NMR (CDCl₃): Abb. 2. – ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 173.1$ (C = O), 52.3 (OCH₃), 48.1 (C-2, -4), 21.8 (C-7, -8), 16.0 (C-1, -5), 12.1 (C-6, -9) ppm.

$C_{12}H_{14}O_5$ (238.2) Ber. C 60.49 H 5.92 Gef. C 60.76 H 6.10

Wird das Rohprodukt der obigen Bestrahlung sofort durch präp. SC (Silicagel/Benzol bzw. Benzol/Acetonitril 10:1) aufgetrennt, so reichert sich **25a** in der zweiten Fraktion an. Zur vollständigen Trennung muß mehrmals chromatographiert werden. 320 mg farbloses Öl (67%). Die ¹H-NMR- und IR-Spektren der Substanz sind identisch mit denen des bekannten Produktes.

3,4-Diaza-9-oxatetracyclo[5.3.2.0^{2,6}.0^{8,10}]dodec-3-en-2,6-dicarbonsäure-dimethylester (26): Die Lösung von 0.1 g (0.42 mmol) **25a** und 0.04 g (1.0 mmol) Diazomethan in 50 ml Äther bleibt 24 h bei 20°C stehen, wobei **26** auskristallisiert. 0.12 g (100%) farblose Kristalle, Schmp. 168°C (Zers.). – UV (Methanol): $\lambda_{\max} (\epsilon) = 323$ nm (190). – IR (KBr): 2970, 2900, 2860 (C – H), 1770, 1740 (C = O), 1570 cm⁻¹ (N = N). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\tau = 4.98$ (br. s, 5-, 5'-H), 6.30 (OCH₃), 6.31 (OCH₃), 6.4–6.6 (m, 1H), 6.9–7.1 (m, 2H), 7.4–7.5 (m, 1H), 7.9–9.0 (m, 4H).

$C_{13}H_{16}N_2O_5$ (280.3) Ber. C 55.70 H 5.71 Gef. C 55.60 H 5.80

3-Oxa-cis-tetracyclo[6.1.0.0^{2,4}.0^{5,7}]nonan-1,5,7,8-tetracarbonsäure-tetramethylester (24b): 100 mg (0.24 mmol) **17b** werden in 80 ml Acetonitril bei -20°C 1.5 h photolysiert (Pyrexfilter, N₂). Nach Abziehen des Lösungsmittels (-20°C) wird der Rückstand aus CCl₄ und Äthanol umkristallisiert. 51 mg (60%) farblose Kristalle, Schmp. 105°C (Zers.). - ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 5.93 (s, 2-, 4-H), 6.23 (s, 2OCH₃), 6.37 (s, 2OCH₃), 7.98 (d, 6-, 9-H), 9.13 (d, 6'-, 9'-H); $J_{6,6'} = J_{9,9'} = 6$ Hz. - MS (70 eV): *m/e* = 354 (M⁺, 19%), 322 (M⁺ - CH₃OH, 74), 294 (322 - CO, 83), 290 (Basis spitze).

24b isomerisiert schon bei 0°C langsam zu **31b**. In Acetonitril wurden UV-spektroskopisch (263 nm) bei 40, 45 und 50°C Halbwertszeiten von 120, 66 bzw. 38 min gemessen. Daraus ergibt sich eine Aktivierungsenergie $E_a = 23 \pm 1.5$ kcal/mol.

1,5-Diphenyl-3-oxa-cis-tetracyclo[6.1.0.0^{2,4}.0^{5,7}]nonan-7,8-dicarbonsäure-dimethylester (24c): 50 mg (0.12 mmol) **17c** werden in 70 ml Methanol bei -40°C 45 min bestrahlt (Pyrexfilter, N₂). Die Lösung wird bei -20°C stark eingeengt, wobei **24c** auskristallisiert. Es wird filtriert und mit wenig Methanol nachgewaschen. Laut ¹H-NMR-Kontrolle enthält die Mutterlauge neben **24c** schon Anteile von **31c**. 29 mg (62%) farblose Kristalle, Schmp. 104°C (Zers.). - UV (Methanol): λ = 253 nm (sh). - IR (KJ): 3000, 2945, 2925, 2820 (C-H), 1745, 1720 (C=O), 1620 cm⁻¹ (aromat.). - ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 2.66 (s, 2C₆H₅), 6.52 (s, 2-, 4-H), 6.74 (s, 2OCH₃), 8.12 (d, 6-, 9-H), 8.88 (d, 6'-, 9'-H); $J_{6,6'} = J_{9,9'} = 5.5$ Hz.

24c isomerisiert schon bei -20°C langsam zu **31c**. In Methanol wurden UV-spektroskopisch (260 nm) bei 30, 35 und 40°C Halbwertszeiten von 101, 56 bzw. 29 min gemessen. Die berechnete Aktivierungsenergie beträgt 23 ± 1.5 kcal/mol.

3-Oxa-trans- α -tetracyclo[6.1.0.0^{2,4}.0^{5,7}]nonan-7,8-dicarbonsäure-dimethylester (30a): Die Lösung von 0.5 g (2.2 mmol) **20a** und 0.13 g (3.1 mmol) Diazomethan in 100 ml Äther bleibt eine Woche bei 0°C im Dunkeln stehen. Nach Entfernen des Lösungsmittels und des überschüss. Diazomethans wird der Rückstand in 300 ml Methanol gelöst und photolysiert (20°C, Pyrexfilter, 2 h). Das Photolyseprodukt aus ca. 12% **20e**, 12% **24a** und 27% **30a** (NMR) wird nach Abziehen des Methanols 3 h in Xylol auf 120-125°C erhitzt, wobei **20e** und **24a** in **21e** und **31a** übergeführt werden. Anschließend wird die Xylollösung chromatographiert (Silicagel, Benzol, 1% Substanz auf die Säulenfüllung). 1. Fraktion (schwache Fluoreszenz): nicht trennbares Gemisch aus **21e** und **31a**. 2. Fraktion (keine Fluoreszenz): **30a**. Impfkristalle erhält man durch präparative Dünnschichtchromatographie (Silicagel, Benzol; **30a** gibt keine Fluoreszenzlösung). 0.1 g (18%), farblose Kristalle, Schmp. 51.0-51.5°C. - UV (Methanol): λ_{max} (ϵ) = 230 nm (250). - IR (KBr): 2980, 2950, 2840 (C-H), 1730 cm⁻¹ (C=O). - ¹H-NMR (CDCl₃): Abb. 2. - ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 173.8 (C=O), 52.3 (OCH₃), 50.2 (C-2), 49.3 (C-4), 24.0, 23.1 (C-7, -8), 23.1 (C-1), 20.8 (C-5), 20.0, 19.6 (C-4, -9) ppm.

C₁₂H₁₄O₅ (238.2) Ber. C 60.49 H 5.92 Gef. C 60.57 H 6.11

3-Oxa-trans- α -tetracyclo[6.1.0.0^{2,4}.0^{5,7}]nonan-1,5,7,8-tetracarbonsäure-tetramethylester (30b): Die Lösung von 150 mg (0.36 mmol) **19b** in 70 ml Acetonitril wird bei -20°C 1.5 h bestrahlt (Pyrexfilter, N₂), zur Trockne eingeengt, der Rückstand mit wenig CCl₄ mehrfach extrahiert und aus Methanol umkristallisiert. 115 mg (90%) farblose Kristalle, Schmp. 112°C. - UV (Methanol): ϵ_{220} = 630. - IR (KJ): 3020, 2955, 2920 (C-H), 1746, 1733, 1728 cm⁻¹ (C=O). - ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 6.13 (d, 4-H(2-H)), 6.26 (s, OCH₃), 6.28 (s, OCH₃), 6.31 (s, 2OCH₃), 6.46 (d, 2-H(4-H)), 7.87 (d, 6-, 9-H), 8.21 (d, 9'-H), 8.53 (d, 6'-H); $J_{2,4} = 4$, $J_{6,6'} = J_{9,9'} = 5.2$ Hz.

1-Oxa-2,5,8-cyclononatrien-5,6-dicarbonsäure-dimethylester (4,7-Dihydro-5,6-oxonindicarbonsäure-dimethylester) (31a): Die Lösung von 0.50 g (21.0 mmol) **24a** in 5 ml Benzol wird 2 h rückfließend erhitzt, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand aus 2 ml Methanol bei -30°C umkristallisiert. 0.50 g (100%) farblose Kristalle, Schmp. 29-30°C. - UV (Äthanol): λ_{max} (ϵ) =

240 nm (sh, 3000). — IR (KBr): 1725 (C=O), 1460, 1430 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): Abb. 2. — $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Aceton): -65°C : $\delta = 169.2$ (C=O), 145.9 (C-2, -9), 138.1 (C-5, -6), 117.8 (C-3, -8), 52.7 (OCH_3), 24.6 (C-4, -7) ppm; $+30^\circ\text{C}$: 169.2, 145.9, 137.7, 115.5 (br.), 52.3, 25.0 ppm; $+50^\circ\text{C}$: 169.2, 145.9, 137.7, 115.3, 52.3, 25.1 ppm.

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_5$ (238.2) Ber. C 60.50 H 5.92 Gef. C 60.48 H 5.94

1-Oxa-2,5,8-cyclononatrien-3,5,6,8-tetracarbonsäure-tetramethylester (4,7-Dihydro-3,5,6,8-oxo-nintetra carbonsäure-tetramethylester) (31b): Die Lösung von 25 mg (0.07 mmol) 24b in 0.3 ml CHCl_3 wird 1.5 h auf 65°C erwärmt, dann das Lösungsmittel abgezogen. Aus Methanol 24 mg (96%) farblose Kristalle, Schmp. 146°C . — UV (Acetonitril): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 265$ nm (5000). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 2.35$ (s, 2-, 9-H), 6.25 (s, 4 OCH_3), 6.37 (s, 2 CH_2). — MS (70 eV): $m/e = 354$ (M^+ , 13%), 322 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{OH}$, 74), 294 (322 — CO, 78), 231 (Basisspitze).

3,8-Diphenyl-1-oxa-2,5,8-cyclononatrien-5,6-dicarbonsäure-dimethylester (3,8-Diphenyl-4,7-dihydro-5,6-oxonindicarbonsäure-dimethylester) (31c): Die Lösung von 30 mg (0.08 mmol) 24c in 0.3 ml CHCl_3 wird 1 h auf 45°C erwärmt, dann das Lösungsmittel abgezogen. Aus Methanol 27 mg (90%) farblose Kristalle, Schmp. 119°C . — UV (Methanol): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 246$ nm (39500). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 2.68$ (s, 2 C_6H_5), 2.35 (s, 2-, 9-H), 6.08 (s, 2 CH_2), 6.67 (s, 2 OCH_3). — MS (70 eV): $m/e = 390$ (M^+ , 36%), 226 (Basisspitze).

10,11-Diaza-5-oxabicyclo[7.3.0]dodeca-3,6,10-trien-1,9-dicarbonsäure-dimethylester (32): Zur Lösung von 0.20 g (0.85 mmol) 31a in 2 ml Methylenchlorid gibt man 0.17 g (3.5 mmol) Diazomethan, destilliert das Lösungsmittel nach 72 h ab, löst den Rückstand in 1 ml Methylenchlorid und fällt durch Zusatz von 5–10 ml Äther das labile 32 aus. 0.24 g (100%) farblose Kristalle, Schmp. $104 - 105^\circ\text{C}$ (Zers.). — UV (Methanol): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 322$ nm (200), $\epsilon_{250} = 600$. — IR (KBr): 1730 (C=O), 1670, 1650 (C=C), 1550 cm^{-1} (N=N). — $^1\text{H-NMR}$ (C_6H_6): $\tau = 3.97$ (br. d, 4-, 6-H), 4.96 (d, 12-H), 5.0 – 5.4 (m, 1H), 5.53 (d, 12'-H), 5.6 – 6.1 (m, 2H), 6.35 (m, 1H), 6.5 – 6.90 (m, 1H), 6.79 (s, 1 OCH_3), 6.80 (s, 1 OCH_3), 7.98 (m, 1H); $J_{3,4} = J_{6,7} = 7.2$, $J_{12,12'} = 18.0$, $J_{7,8}(J_{2,3}) = 7.8$, $J_{8,8'}(J_{2,2'}) = 15.0$ Hz.

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_5$ (280.3) Ber. C 55.71 H 5.75 N 10.00 Gef. C 56.06 H 5.76 N 10.23

5-Oxabicyclo[7.1.0]deca-3,6-dien-1,9-dicarbonsäure-dimethylester (33): Die Lösung von 0.2 g (0.7 mmol) 32 in 60 ml Methylenchlorid wird 2 h bei -20°C bestrahlt (Pyrexfilter), das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand über eine kurze Säule chromatographiert (SiO_2 , CH_2Cl_2), 0.15 g (85%) farbloses Öl. — UV (Äthanol): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 275$ nm (sh, 320). — IR (Film): 1720 (C=O), 1670, 1650 cm^{-1} (C=C). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 3.36$ (d, 4-, 6-H), 4.98 (d, 3-, 7-H), 6.34 (s, 2 OCH_3), 7.06 – 7.30 (br. d, 2-, 8-H, 2'-, 8'-H), 8.19 (d, 10-H(10'-H)), 8.95 (d, 10'-H(10-H)); $J_{3,4} = J_{6,7} = 6.3$, $J_{10,10'} = 5.0$, $1/2(J_{2,3} + J_{2',3}) = 1/2(J_{7,8} + J_{7,8'}) = 9.5$ Hz.

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_5$ (252.3) Ber. C 61.89 H 6.39 Gef. C 61.91 H 6.31

33 bleibt beim Erhitzen auf 200°C in Perchlortbutadien unverändert.