

## Oxa-bis- und Oxa-tris- $\sigma/\pi$ -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.

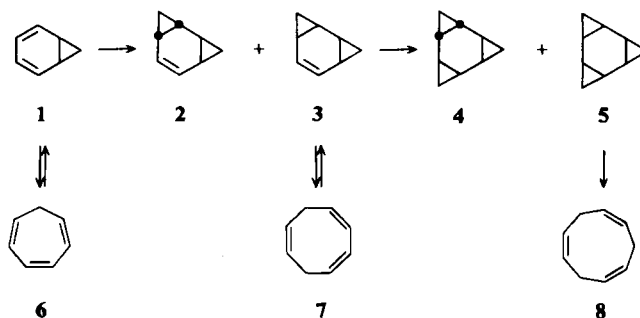
Eingegangen am 31. Dezember 1975

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- $\sigma$ -homobenzolen **20a, c, d** bzw. den *cis/trans*-Oxa-tris- $\sigma$ -homobenzolen **24b, c** und **30b**. Im Falle des Diesters **17a** konkurriert mit der Bildung von **24a** bei der direkten Lichtanregung H-Wanderung zu **20e**, bei der acetone-sensibilisierten Energieübertragung transannulare C–C-Verknüpfung zu **25a**. Die *cis*-Oxa-bis- $\sigma$ -homobenzole **20a–e** isomerisieren thermisch rasch und – mit Ausnahme von **20c** – reversibel zu den 4*H*-Oxocinen **21a–e**, die *cis*-Oxa-tris- $\sigma$ -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- $\sigma/\pi$ -homobenzol-Strukturen charakteristischen spektroskopischen Daten werden präsentiert, die Klassifizierung der Umwandlungen **24a–c**  $\rightarrow$  **31a–c** als [ $\sigma 2s + \sigma 2s + \sigma 2s$ ]-Cycloreversionen ausführlich diskutiert.

### Oxa-bis- and Oxa-tris- $\sigma/\pi$ -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- $\sigma$ -homobenzenes **20a, c, d** and the *cis/trans*-oxa-tris- $\sigma$ -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- $\sigma$ -homobenzenes **20a–e** thermally isomerize rapidly – and with the exception of **20c** – reversibly to the 4*H*-oxocines **21a–e**, the *cis*-oxa-tris- $\sigma$ -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- $\sigma/\pi$ -homobenzene structures are presented, the classification of the transformations **24a–c**  $\rightarrow$  **31a–c** as [ $\sigma 2s + \sigma 2s + \sigma 2s$ ]-cycloreversions is discussed.

Die Bis- (2, 3) und Tris- $\sigma$ -homobenzole (4, 5), Homologe des Norcaradiens (1) (Mono- $\sigma$ -homobenzol), waren im Zusammenhang mit den von Winstein eingeführten Begriffen der „Homokonjugation“ und „Homoaromatizität“<sup>1)</sup> aktuell geworden. Dabei war es eine frühe Hypothese, daß weniger die Grundzustände dieser Neutalmolekeln als vielmehr die zu den  $\pi$ -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  $\rightarrow$  10)<sup>2)</sup> und Bis-homobarrelenen (11  $\rightarrow$  12)<sup>3)</sup> eröffnet. Dieses Syntheseprinzip hat sich inzwischen bei der Darstellung weiterer Beispiele<sup>4)</sup> bewährt. Es gewann zusätzlich an Wert, als über bekannte Methoden das *trans*-Oxa-System 12 (X = O, R = CF<sub>3</sub>) in die *cis*-Heterocyclen mit X = O, N, S umgewandelt werden konnte<sup>5)</sup>.

Gleichzeitig mit diesen ursprünglich mehr unter photomechanistischen Gesichtspunkten durchgeführten Arbeiten haben wir auch Möglichkeiten zur Darstellung nicht-überbrückter Tris- $\sigma$ -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 benachteiligt<sup>6)</sup>, daß eine gezielte, präparativ nutzbare Cyclopropanierung zu den Zwischenstufen 2 und 3 aussichtslos

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

<sup>2)</sup> H. Prinzbach, W. Eberbach und G. Philippossian, *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.

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

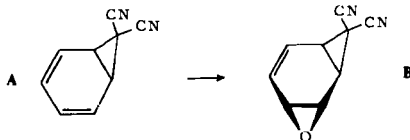
<sup>4)</sup> H. Prinzbach und D. Stusche, *Helv. Chim. Acta* **54**, 755 (1971); A. de Meijere, D. Kaufmann und O. Schallner, *Angew. Chem.* **83**, 404 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 417 (1971); H. Prinzbach, H. Fritz, H. Hagemann, D. Hunkler, S. Kagabu und G. Philippossian, *Chem.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

<sup>5)</sup> 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.

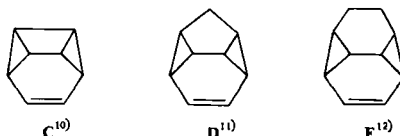
<sup>6)</sup> Übersicht: G. Maier, *Angew. Chem.* **79**, 446 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 402 (1967); s. z. B. W. Grimme und W. v. E. Doering, *Chem. Ber.* **106**, 1765 (1973).

ist; wo aber durch spezielle Substitution der Norcaradienanteil ausreichend begünstigt wird<sup>6)</sup>, war zu erwarten, daß bei Carben- oder Carbenoid-Additionen die primär interessierenden *cis*-Produkte vom Typ 3 – wenn überhaupt – nur in untergeordnetem Maße gebildet würden<sup>7)</sup>. 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 sein<sup>8)</sup>.

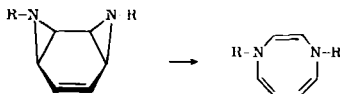
<sup>7)</sup> Vgl. z. B. die Addition von Methoxycarbonylcarben (D. L. Dalrymple und S. P. B. Taylor, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 7098 (1971)), von Phosphorylcarbenen (H. Scherer, A. Hartmann, M. Regitz, B. D. Tunggal und H. Günther, Chem. Ber. **105**, 3357 (1972)) oder Dichlorcarben (T. Greibrokk, Acta Chem. Scand. **27**, 3207 (1973)) an Benzol. Auch die Epoxidierung des stabilen Norcaradines A ergab ausschließlich das *trans*-Monoepoxid B (R. Schwesinger, Diplomarbeit, Univ. Freiburg 1971).



<sup>8)</sup> Im Gegensatz zum thermisch sehr stabilen 2<sup>9)</sup> 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 werden<sup>13)</sup>. Bei der Ähnlichkeit von 1 und „Benzolimin“ hinsichtlich ihrer kinetischen Stabilität dürfte das vor kurzem von uns synthetisierte *cis*-„Benzoldiimin“<sup>14)</sup> 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  $\pi$ -Isomeren ins Gleichgewicht. Nach vorläufigen qualitativen Abschätzungen der Substituenteneinflüsse (*p*-Tosyl-, Methoxycarbonyl)<sup>14)</sup> dürfte der  $E_a$ -Wert des obigen „*cis*-Benzoldiimins“ eher ein oberer Grenzwert für 3 sein.



$$E_a (R = p\text{-Tosyl}) = 23 \pm 1 \text{ kcal/mol }^{30)}$$

<sup>9)</sup> 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).

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

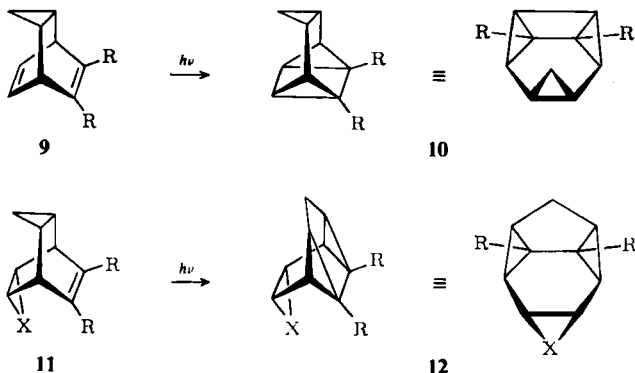
<sup>11)</sup> H. Prinzbach, W. Auge und M. Bashudak, Helv. Chim. Acta **54**, 759 (1971); L. A. Paquette, R. E. Wingard jr. und R. H. Meisinger, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 1047 (1971); L. A. Paquette, R. H. Meisinger und R. E. Wingard jr., ebenda **94**, 2155 (1972).

<sup>12)</sup> W. Grimme, 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).

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

<sup>14)</sup> 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  $\rightarrow$  3. Nicht zuverlässig abschätzbar blieb vorerst auch die kinetische Stabilität von 5 gegenüber dem  $\pi$ -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 Benzoloxidform<sup>15)</sup>, 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)<sup>16)</sup>, 3. potentiell *cis*-dirigierender Einfluß des Oxiransauerstoffs auf die Diazoalkan-Addition<sup>17)</sup>, 4. geringe Aktivierungsenergie für den jeweils letzten Syntheseschritt (1-Pyrazolinphotolyse).

### Umsetzungen der Benzoloxide 13 mit Diazomethan<sup>18)</sup>

Das valenztautomere Gemisch 13a  $\rightleftharpoons$  14a (ca. 1 : 1)<sup>15, 19)</sup> nimmt in ätherischer Lösung rasch Diazomethan auf. In ca. 65proz. Ausbeute fällt ein schwerlösliches 1:1-Addukt (C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) aus, bei dem es sich um das praktisch reine *cis*-1-Pyrazolin 16a [N=N: 1560 cm<sup>-1</sup>;  $\lambda_{\text{max}}$  (Methanol) = 322 nm ( $\epsilon$  = 180)] handelt. <sup>1</sup>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

<sup>15)</sup> 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).

<sup>16)</sup> 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).

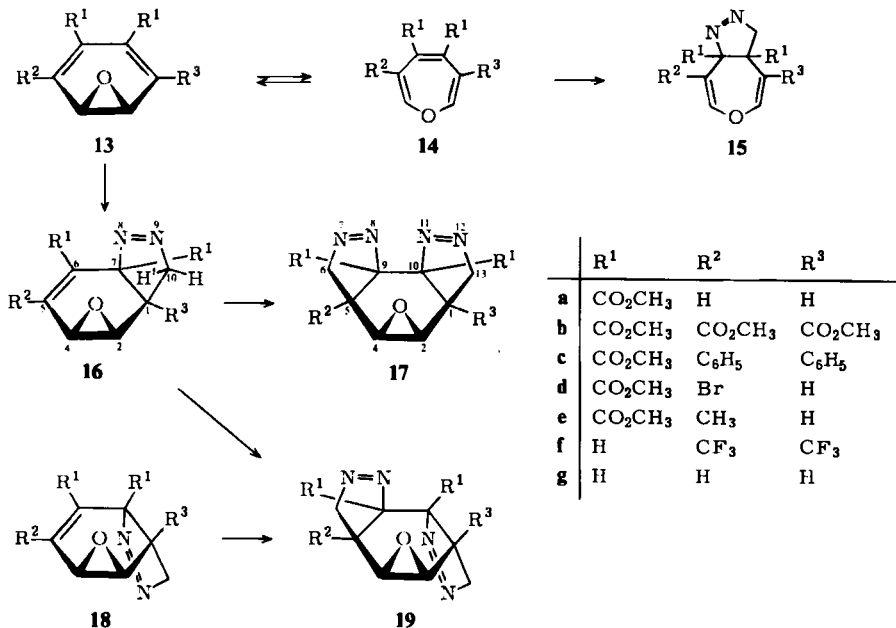
<sup>17)</sup> M. Franck-Neumann, Tetrahedron Lett. 1968, 2979.

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

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

[ $N=N$ :  $1550\text{ cm}^{-1}$ ;  $\lambda_{\text{max}}$  (Methanol) =  $321\text{ nm}$  ( $\epsilon = 360$ )] 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-Einflusses<sup>20)</sup> – im Einklang mit den an Modellen bestimmten Torsionswinkeln von ca.  $0^\circ$ .

Bei der präparativen Herstellung von **17a** wird auf die Isolierung von **16a** verzichtet und das Gemisch **13a**  $\rightleftharpoons$  **14a** in Methylenchlorid 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  $\text{CH}_2\text{N}_2$ -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  $\text{N}_2$ -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 Oxiranrings 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 Zuckerchemie<sup>21)</sup> und bei einer Reihe von Carben- bzw. Carbenoid-Additionen verwiesen<sup>22)</sup>.

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

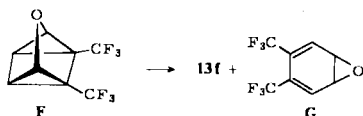
<sup>21)</sup> H. B. Henbest und J. J. McCullough, Proc. Chem. Soc. London **1962**, 74; P. Chamberlain, M. L. Roberts und G. H. Whitham, J. Chem. Soc. B **1970**, 1374.

<sup>22)</sup> I. Fleming und E. J. Thomas, Tetrahedron **28**, 5003 (1972); J. A. Starosick 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- $\sigma$ -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**<sup>23)</sup> ist die bei **13a**  $\rightleftharpoons$  **14a** ausgenutzte kinetische Begünstigung der  $\text{CH}_2\text{N}_2$ -Reaktion mit dem Bicyclus nicht mehr gleichermaßen gegeben. Erwartungsgemäß verläuft die Reaktion in Methylenchlorid-Lösung selbst bei großem Überschuß an  $\text{CH}_2\text{N}_2$  und  $+20^\circ\text{C}$  nur sehr langsam und laut DC-Kontrolle sehr uneinheitlich, wobei zweifellos wegen der Art der Substitution und der langen Reaktionszeiten Zersetzungsreaktionen der 1-Pyrazoline stärker ins Spiel kommen. Die fraktionierte Kristallisation eines nach 14 Tagen isolierten Rohproduktes (ca. 5 Moläquvv. Diazomethan,  $20^\circ\text{C}$ ) aus Chloroform erbrachte neben dem *cis*-Bis-1-pyrazolin **17b** (1.5%) auch das  $\alpha$ -Oxa-*trans*-bis-addukt **19b** (6.5%)<sup>24)</sup>; diese sind  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch leicht zu unterscheiden. Mit der Formulierung dieser Addukte als **17b** und **19b** wird allerdings angenommen, daß sich Diazomethan an die zweifach ester-substituierten  $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindungen in **13b** jeweils gleichsinnig wie bei **13a** addiert.

Gegenüber **13a** und **b** hat der 2,5-Diphenylbenzoxolid-diester **13c** den Vorteil, daß eine Gleichgewichtseinstellung mit **14c** nicht nachweisbar erfolgt<sup>25)</sup>. Indes ist die Reaktionsbereitschaft der hochsubstituierten  $\text{C}=\text{C}$ -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  $\text{CH}_2\text{N}_2$ -Überschuß enthält laut DC-Kontrolle nach ca. 3 Wochen ( $0^\circ\text{C}$ ) ca. 80% **16c**, welches mit analog substituierten 1-Pyrazolinen die hohe thermische Zersetzlichkeit teilt, bei  $-20^\circ\text{C}$  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** [ $\text{N}=\text{N}$ :  $1495\text{ cm}^{-1}$ ;  $\lambda_{\text{max}}$  (Acetonitril) =  $327\text{ nm}$  ( $\epsilon = 300$ )] vor, das nach Umfällen aus einer  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung mit Äther rein erhalten wird. Auch für **16c**, **17c** ist die Additionsrichtung von  $\text{CH}_2\text{N}_2$  an die  $\text{C}=\text{C}$ -Bindungen nicht bewiesen.

Für die Synthese alkylsubstituierter Bis-/Tris- $\sigma$ -homobenzole bot sich das 2,5-Bis-(trifluormethyl)benzoxolid **13f** an, welches – wie **13c** – in Lösung praktisch ausschließlich als Bicyclus existiert<sup>26)</sup>. Obwohl für entsprechend substituierte  $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindungen dipolare Additionen mit Diazoalkanen schon realisiert worden waren<sup>27)</sup>, ist **13f**



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

<sup>27)</sup> Z. B. L. J. Altman, M. R. Bramwell und J. C. Vederas, Can. J. Chem. **49**, 968 (1971).

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

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

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

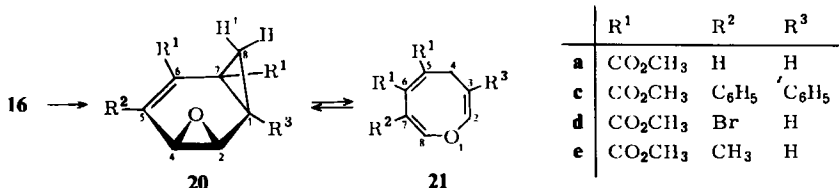
<sup>26)</sup> Das stabile Benzoxolid **13f** entsteht neben wenig G bei der Pyrolyse des Oxaquadricyclans F, ohne daß im Temperaturbereich bis  $200^\circ\text{C}$  eine Gleichgewichtseinstellung mit den Oxepinen

gegenüber Diazomethan auch bei sehr langen Einwirkungszeiten und bei kontinuierlich großem Überschuß an  $\text{CH}_2\text{N}_2$  resistent.

Völlig unübersichtlich verlief die Reaktion zwischen unsubstituiertem Benzoloxid/Oxepin ( $13\text{g} \rightleftharpoons 14\text{g}$ )<sup>28)</sup> und Diazomethan, die wir mit dem unsubstituierten *cis*-Oxa-tris- $\sigma$ -homobenzol als Ziel besonders intensiv bearbeitet haben. Unter mehrfacher Variation der Konzentrationsverhältnisse, von Lösungsmittel und Reaktionsdauer wird jeweils zwar nach ca. 3 Tagen ein völliger Verbrauch von  $13\text{g} \rightleftharpoons 14\text{g}$  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- $\sigma$ -homobenzole; 4*H*-Oxocine<sup>18, 29)</sup>

Die Photolyse<sup>30)</sup> des *cis*-Pyrazolin-diester **16a** in einer ca.  $10^{-2}\text{M}$  methanolischen Lösung mit Licht der Wellenlänge  $>280\text{nm}$  (Pyrexgefäß,  $-20^\circ\text{C}$ ) ergibt einheitlich den *cis*-Oxa-bis- $\sigma$ -homobenzol-diester **20a**. Letzterer ist unter diesen Bedingungen photostabil, muß aber wegen seiner Thermolabilität möglichst unterhalb  $10^\circ\text{C}$  isoliert werden. In der Regel genügt Filtrieren über eine kurze  $\text{SiO}_2$ -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- $\sigma$ -homobenzol (**20c**), dessen durch die Dreiringe verlängerter Phenyl-acrylester-Chromophor oberhalb  $280\text{nm}$  (Pyrex-Filtergrenze) nurmehr schwach absorbiert. Die gegenüber **20a** noch erheblich gesteigerte Isomerisierungstendenz macht allerdings den Umgang mit **20c** problematisch. Durch Kristallisation aus Methylenchlorid/Äther (1:10) bei  $-20^\circ\text{C}$  läßt sich das leichter lösliche Folgeprodukt **21c** aber abtrennen.



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

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

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

<sup>30)</sup> 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.

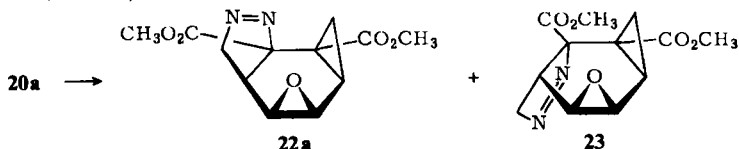
<sup>31)</sup> M. Breuninger, Dissertation, Univ. Freiburg 1976.

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- $\sigma$ -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.

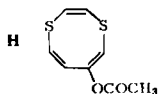
Die wichtigste chemische Konsequenz dieser *cis*-Anordnung der beiden Dreiringe ist die – bei der Reindarstellung bisweilen schon hinderliche – leichte  $2\sigma \rightarrow 2\pi$ -Isomerisierung zu den 4*H*-Oxocin (1-Oxa-2,4,7-cyclooctatrien)-Derivaten **21a, c, d**. Gleiches gilt für das unten besprochene **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 4*H*-Oxocin-Derivate **21** sind – abgesehen von der Tendenz zum Ringschluß zu **20** – unter den Herstellungsbedingungen recht beständig, zersetzen sich aber langsam bei längerem 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  $\text{CH}_2$ -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 werden<sup>32)</sup>.

Im Bis-homo-Diester **20a** ist die Stereospezifität der  $\text{CH}_2\text{N}_2$ -Addition **16a**  $\rightarrow$  **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- $\sigma$ -homobenzols **30a** wichtige *trans*-Addukt **23** im groben Verhältnis von ca. 1:2 zugänglich (s. unten).



<sup>32)</sup> 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  $\text{S}^4-\text{C}^5$ -Bindung gegenüber der praktisch planaren  $\text{S}^1-\text{S}^4$ -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.

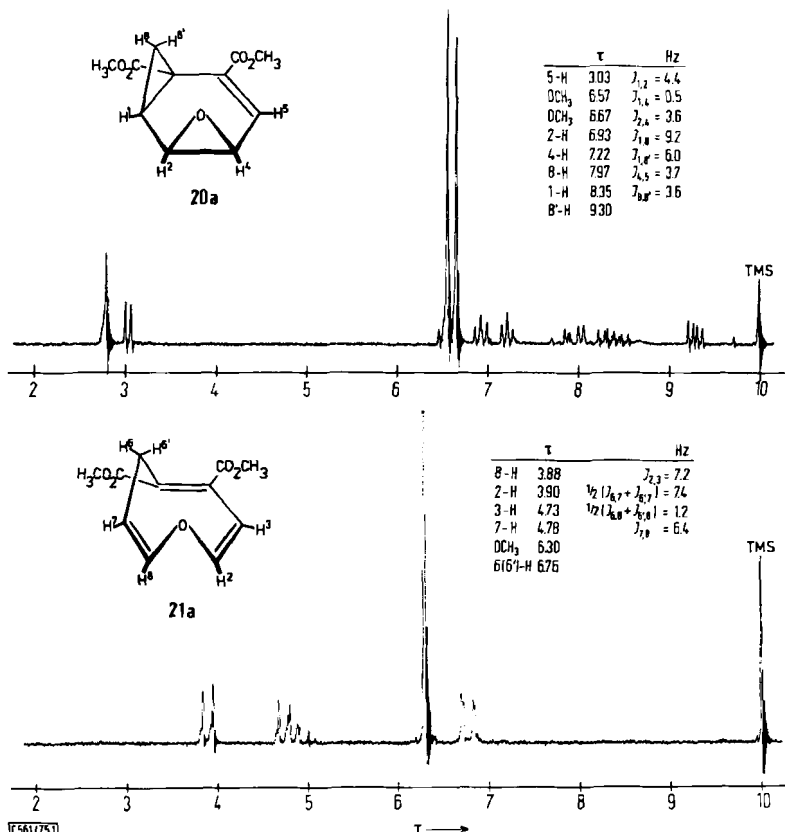


Abb. 1.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (60 MHz) der Oxa- $\sigma/\pi$ -homobenzol-Derivate **20a** ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) und **21a** ( $40^\circ\text{C}$ ,  $\text{CCl}_4$ )

### **cis- und trans-Oxa-tris- $\sigma$ -homobenzole; 4,7-Dihydro-oxonine<sup>18,33)</sup>**

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- $\sigma$ -homobenzol **20e**, das *cis*-Oxa-tris- $\sigma$ -homobenzol **24a** und das Homodihydrobarrelen-Derivat **25a**. Auch in einem aprotischen Lösungsmittel wie  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  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 bekannt<sup>34)</sup> —

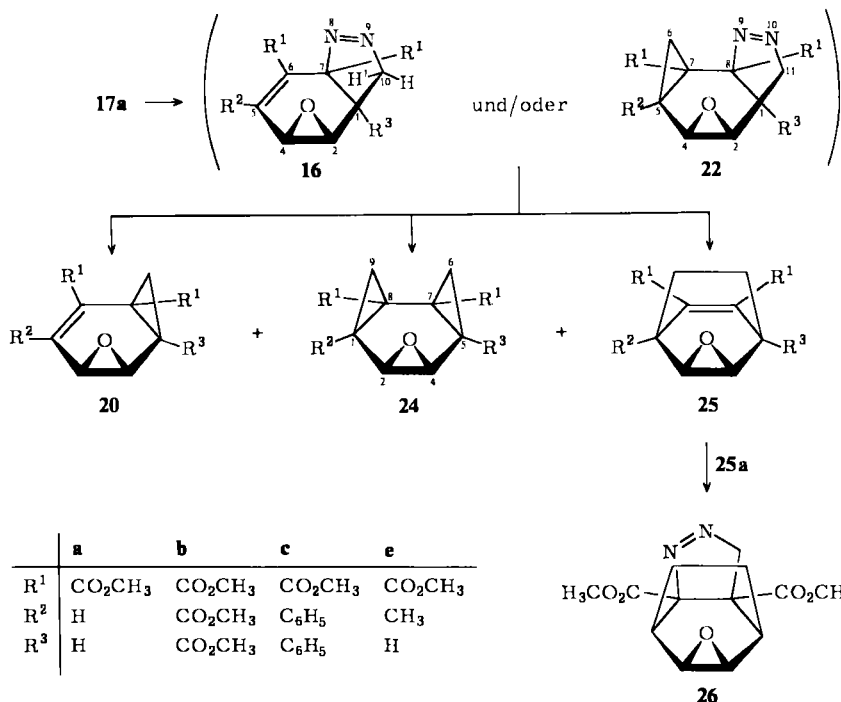
<sup>33)</sup> Vorläufige Mitteil.: H. Prinzbach und D. Stusche, *Helv. Chim. Acta* **54**, 755 (1971).

<sup>34)</sup> 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 triplett-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 bekannt<sup>35)</sup> — 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**

$\lambda$ (nm)	Lösungsmittel	<b>20e</b>	<b>24a</b>	<b>25a</b>
280	Methanol	60–65	20–25	2–5
280	Methylenchlorid	65–70	25–30	4–8
280	Aceton	5–10	20–25	60–65

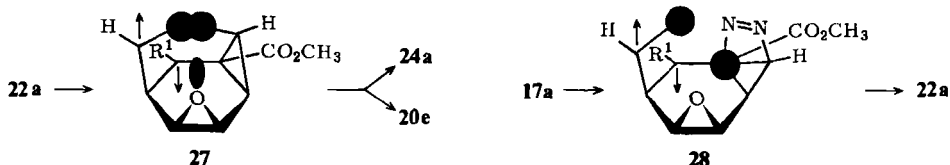


Die Adduktbildung **25a** → **26** wird zur präparativen Gewinnung von **24a** ausgenutzt. Dazu photolysiert man **17a** in Aceton zu **24a/25a** und trennt **25a** durch Einleiten von CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> in die ätherische Lösung als **26** ab. Auf diese Weise sind isolierte Ausbeuten an **24a** von 20–25% reproduzierbar.

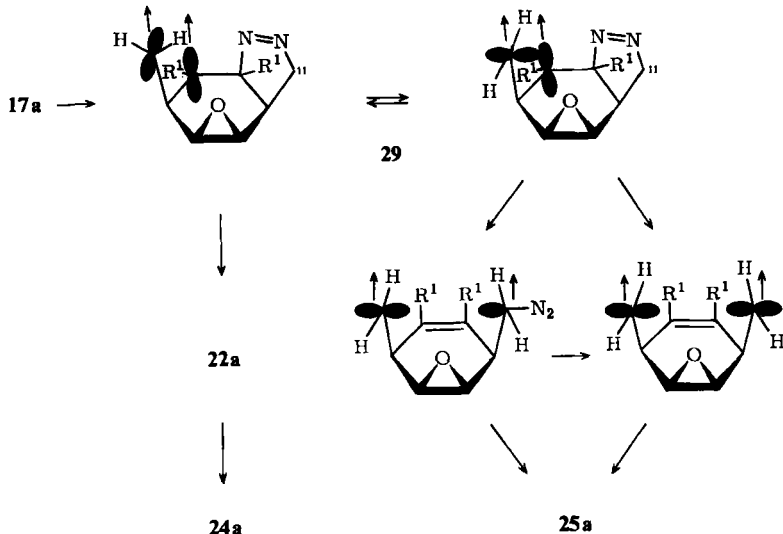
Der auch in nichtprotonischen Lösungsmitteln hohe Anteil des olefinischen Produktes **20e** bei der direkten Photolyse ist ungewöhnlich. Für eine Erklärung wäre die Kenntnis der zeitlichen Aufeinanderfolge der zu **20e** führenden Reaktionsschritte hilfreich. Es ist uns indes nicht gelungen, durch unvollständige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

<sup>35)</sup> 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 Cyclopropanrings, 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 transannuläre

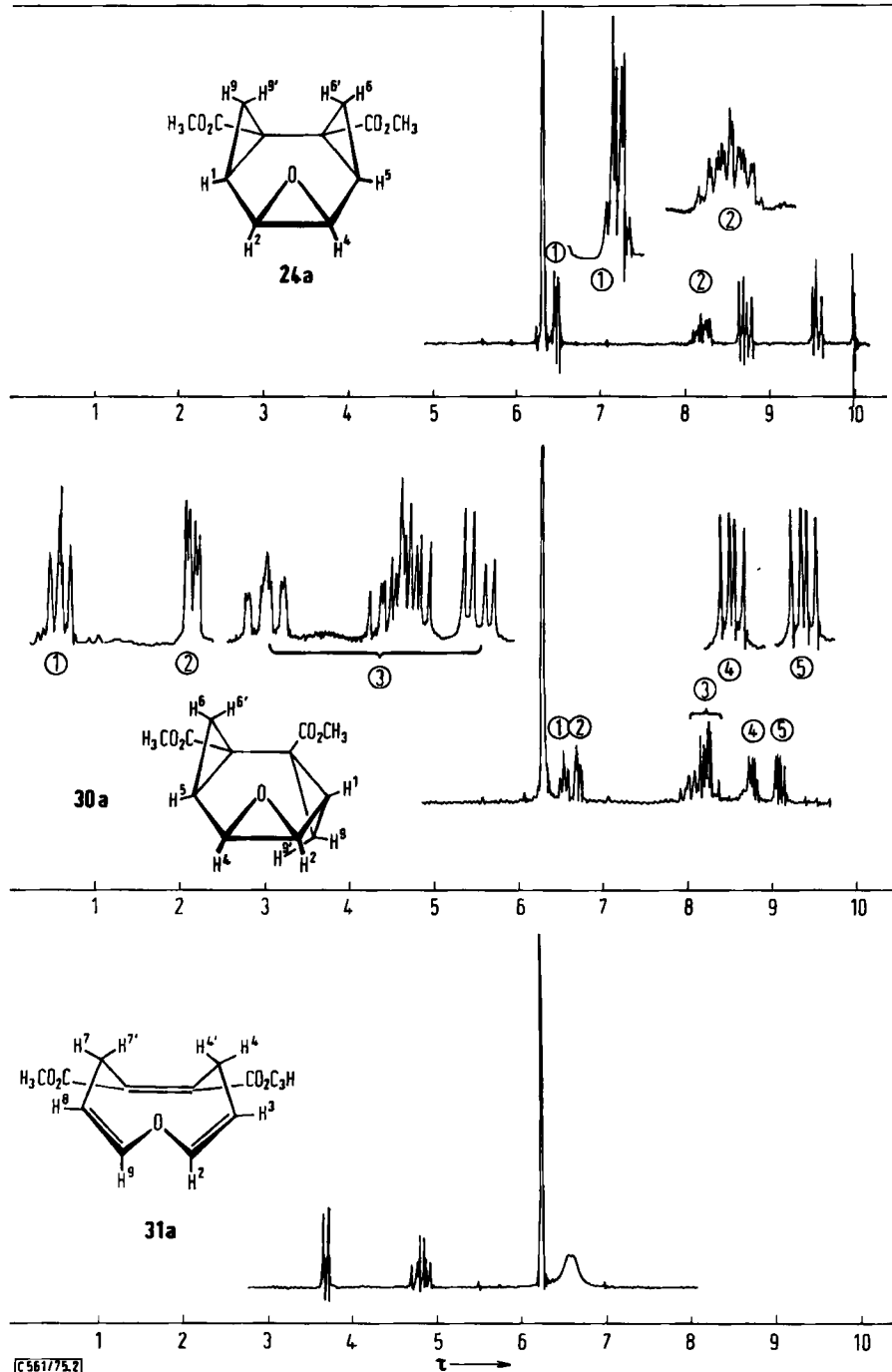


Überbrückung zu **25a** eine Rotation um die C<sup>1</sup>–C<sup>13</sup>-, C<sup>5</sup>–C<sup>6</sup>-Achsen in **17a** bedingt, ist prinzipiell einzusehen, daß dieser Weg die längere Lebensdauer des Triplettzustandes voraussetzt bzw. bei der direkten Anregung kaum beschritten wird<sup>36)</sup>. Nachdem **22a** als Zwischenstufe für **24a**, nicht aber für **25a** in Frage kommt – die sensibilisierte Anregung von **22a** liefert nur **24a** –, wird die Konkurrenz im Triplett-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 transannuläre Brückenbildung als Konkurrenzreaktionen weg. Dementsprechend

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

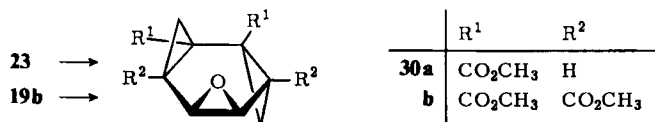


[C561/75.2]

Abb. 2. <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (100 und 360 MHz, CDCl<sub>3</sub>) der Tris-σ/π-homobenzenole 24a, 30a und 31a

weisen DC- und  $^1\text{H}$ -NMR-Verfolgung der bei  $-20$  bis  $-40^\circ\text{C}$  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  $-20^\circ\text{C}$  wurden jeweils nichtoptimierte Reinausbeuten von ca. 65 % erzielt. Bei **17c** gelang auch die bei **17a** vergeblich angestrebte Isolierung der Mono-pyrazolin-Zwischenstufe (**22c**).

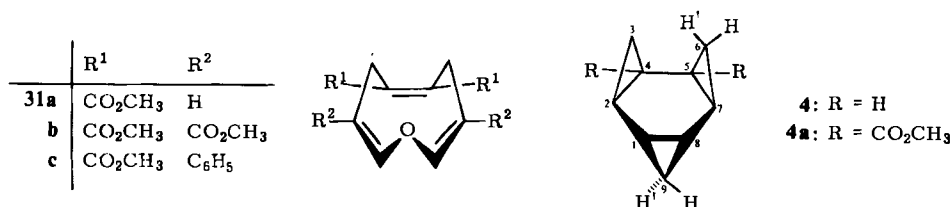
Der gegenüber **24b** thermisch stabile  $\alpha$ -Oxa-*trans*-tetraester **30b** fällt unter gleichen Photolysebedingungen aus **19b** praktisch quantitativ ( $>90\%$ ) an. Zur Synthese des für Vergleichszwecke wichtigen  $\alpha$ -Oxa-*trans*-diesters **30a** hatten wir über **20a** das *trans*-Pyrazolin **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  $\pi$ -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  $70^\circ\text{C}$ , **24b, c** langsam ab  $0$  bzw.  $-20^\circ\text{C}$  – in die 4,7-Dihydrooxonine **31a–c** umlagern, bleiben die *trans*-Produkte **30a, b** bis  $200$ – $180^\circ\text{C}$  unverändert und zersetzen sich bei höherer Temperatur in völlig unspezifischer Weise.

Tab. 2. Signalzuordnung und Kopplungskonstanten zu Abb. 2

<b>24a</b>			<b>30a</b>		
$\text{OCH}_3$	$\tau$ 6.30	$J_{1,2} = J_{4,5} = 4.9 \text{ Hz}$	$\text{OCH}_3$	$\tau$ 6.35	$J_{1,2} = 1.6 \text{ Hz}$
2(4)-H	$\tau$ 6.48	$J_{1,4} = J_{2,5} = -0.2 \text{ Hz}$	$\text{OCH}_3$	$\tau$ 6.36	$J_{1,4} = 0.8 \text{ Hz}$
1(5)-H	$\tau$ 8.20	$J_{1,5} \leq 0.1 \text{ Hz}$	4-H	$\tau$ 6.56	$J_{1,9} = 9.6 \text{ Hz}$
6(9)-H	$\tau$ 8.71	$J_{1,9} = J_{5,6} = 9.8 \text{ Hz}$	2-H	$\tau$ 6.73	$J_{1,9'} = 7.2 \text{ Hz}$
6'(9')-H	$\tau$ 9.56	$J_{1,9'} = J_{5,6'} = 5.9 \text{ Hz}$	1-H	$\tau$ 8.02	$J_{2,4} = 4.4 \text{ Hz}$
		$J_{2,4} = 4.1 \text{ Hz}$	5-H	$\tau$ 8.19	$J_{2,5} \leq 0.1 \text{ Hz}$
		$J_{6,6'} = J_{9,9'} = 5.2 \text{ Hz}$	9-H	$\tau$ 8.22	$J_{4,5} = 4.9 \text{ Hz}$
			6-H	$\tau$ 8.30	$J_{5,6} = 10.0 \text{ Hz}$
			6'-H	$\tau$ 8.80	$J_{5,6'} = 9.6 \text{ Hz}$
			9'-H	$\tau$ 9.10	$J_{6,6'} = 4.3 \text{ Hz}$
					$J_{9,9'} = 4.7 \text{ Hz}$
<b>31a</b>					
2(9)-H	$\tau$ 3.65	$J_{2,3} = J_{8,9} = 5.5 \text{ Hz}$			
3(8)-H	$\tau$ 4.80	$1/2(J_{2,4} + J_{2,4'}) =$			
$\text{OCH}_3$	$\tau$ 6.20	$1/2(J_{7,9} + J_{7',9}) = 1.7 \text{ Hz}$			
6,6'(9,9')-H	$\tau$ 6.55	$1/2(J_{3,4} + J_{3,4'}) =$			
		$1/2(J_{7,8} + J_{7',8}) = 8.0 \text{ Hz}$			



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, <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-NMR, MS) abgesichert (s. exp. Teil). Für die *cis/trans*-Isomeren **24a/30a** sind die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren und die zum Teil durch Spektrensimulation bestimmten Kopplungsparameter in Tab. 2 wiedergegeben. Besonders hingewiesen sei auf die Vicinalkopplungen *J*<sub>1,2</sub> 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-Beträgen<sup>20)</sup>. Die in diesen Modellbetrachtungen vorausgesetzte Planarität des Sechsrings ist durch eine Röntgenstrukturanalyse für die *cis*-Verbindung **24a** erwiesen<sup>37)</sup>. 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*-Gerüsts **5** – werden aber aus den <sup>1</sup>H-Verschiebungen nicht ersichtlich. Bei der Gegenüberstellung der für die *cis/trans*-Produkte **24a–c/30a, b**, der für das *trans*-Tris-σ-homobenzol **4**<sup>38)</sup> bzw. dessen 4,5-Dicarbonsäure-dimethylester (**4a**)<sup>39)</sup> 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; CDCl<sub>3</sub>) der Methylenprotonen in den *cis/trans*-Tris-σ-homobenzolen **24a–c**, **30a, b** und **4, 4a**

	24a	24b	24c	30a	30b	4a	4 <sup>38)</sup>
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 Substituenteneinflüsse<sup>40)</sup> 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**

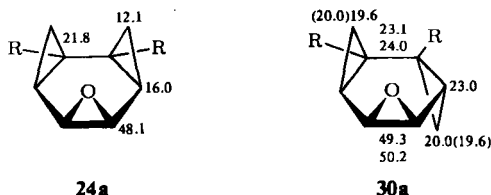
<sup>37)</sup> R. E. Davis und H. Prinzbach, in Vorbereitung.

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

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

<sup>40)</sup> 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-Ringe<sup>40)</sup> überdeckt. Ein transannularer Effekt wird möglicherweise in den  $^{13}\text{C}$ -Daten evident. Durch selektive Entkopplungsexperimente und durch Verknüpfung mit den 360-MHz-Protonenspektren sind die in den nachstehenden Formelbildern gegebenen Zuordnungen möglich geworden ( $\text{CDCl}_3$ ; ppm). Den gegenüber C-6(9) in **30a** um ca. 8 ppm höheren  $\delta$ -Wert in **24a** interpretieren wir mit allem notwendigen Vorbehalt als Indiz eines durch die räumliche Nähe bedingten  $\gamma$ -Effekts<sup>41)</sup>. Im Zusammenhang mit dem weiter unten diskutierten Mechanismus der nur von den *cis*-Isomeren **24a**–**c** befolgten  $3\sigma \rightarrow 3\pi$ -Isomerisierung ist auch die relativ gute Übereinstimmung der Basis- $^{13}\text{C}$ -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**<sup>42)</sup> ist somit auch nach Ausweis dieser sehr empfindlichen Sonde keine



Besonderheit verknüpft. Die im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Triens **31a** (Abb. 2) ausgewiesene Äquivalenz der Methylenprotonen wird durch Abkühlen der Probe auf  $-65^\circ\text{C}$  aufgehoben. Wegen der Komplexität der Kopplungsverhältnisse ist indes keine eindeutige Aussage bezüglich irgendwelcher Vorzugskonformationen möglich. Aufschlußreicher sind hier die  $^{13}\text{C}$ -Messungen. Bei nur geringfügiger Temperaturabhängigkeit von Signalform und chemischer Verschiebung der übrigen Ring-Kohlenstoffatome wird für C-3, C-8 bei  $-65^\circ\text{C}$  ein scharfes, bei  $30^\circ\text{C}$  ein sehr verbreitertes, bei  $50^\circ\text{C}$  ein wiederum scharfes Signal bei  $\delta = 117.8$ , 115.5 bzw. 115.3 ppm registriert. Bei  $-65^\circ\text{C}$  liegt offenbar nur ein Konformer mit zweizähliger Symmetrie (Krone wie in Formelbild 31 oder symmetrischer Sattel mit äquivalenten  $\text{CH}_2$ -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 konformative Beweglichkeit haben, so ergibt sich für 4,7-Dihydrooxonin (1-Oxa-2,5,8-cyclononatrien) gegenüber 1,4,7-Cyclononatrien ( $T_{\text{coal}}$  ca.  $30$ – $40^\circ\text{C}$ )<sup>43)</sup> 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-Cyclononatrienen<sup>44)</sup>. Im 4,7-Dihydro-1,4,7-trioxonin (1,4,7-Trioxa-2,5,8-cyclonona-

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

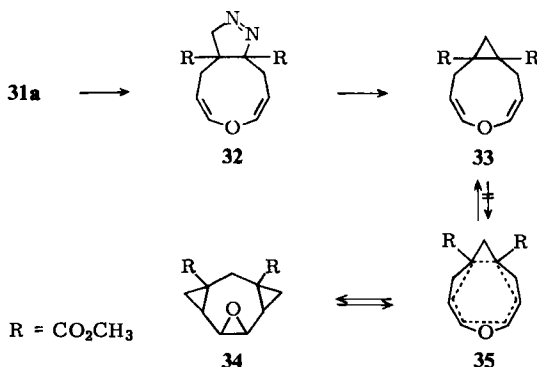
<sup>42)</sup> E. Heilbronner, R. Gleiter, T. Hoshi und A. de Meijere, *Helv. Chim. Acta* **56**, 1594 (1973).

<sup>43)</sup> W. R. Roth, *Liebigs Ann. Chem.* **671**, 10 (1964); P. Radlick und S. Winstein, *J. Amer. Chem. Soc.* **85**, 344 (1963); K. G. Untch und R. J. Kurland, *ebenda* **85**, 346 (1963).

<sup>44)</sup> T. Sato und K. Uno, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1973**, 895; dort zit. Lit., vgl. i. c.<sup>19)</sup> 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  $-140^{\circ}\text{C}$  noch nicht erreicht<sup>45)</sup>.

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- $\sigma$ -homotropiliden-Systemen, hier speziell in dem auf anderem Weg angestrebten Oxa-tris- $\sigma$ -homotropiliden-diester **34** interessiert<sup>45)</sup>. Eine Spaltung der durch die Esterreste und durch eine Stabilisierung im Sinne von **35** aktivierten Cyclopropan-C–C-Bindung in **33** findet bis  $200^{\circ}\text{C}$  nicht statt.



Die kinetischen und thermodynamischen Parameter der durchweg nach erster Ordnung ablaufenden, vom Medium ( $\text{CCl}_4$ , Aceton, Acetonitril) kaum beeinflussten thermischen Bis- und Tris-homo- $\sigma/\pi$ -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- $\sigma$ -homobenzols **36** (zu **37**)<sup>46)</sup> und den von Günther, Schubert und Vogel<sup>47)</sup> 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  $-120^{\circ}\text{C}$  der Koaleszenzpunkt noch nicht erreicht wurde. Da bei **13g**  $\rightleftharpoons$  **14g** (wie auch bei **38b**  $\rightleftharpoons$  **39b**)<sup>47)</sup> die Koaleszenz aber oberhalb  $-120^{\circ}\text{C}$  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 ( $\Delta E_a$  ca. 16 kcal/mol) als die Homologisierung von **20a** zu **24a** ( $\Delta E_a$  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

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

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

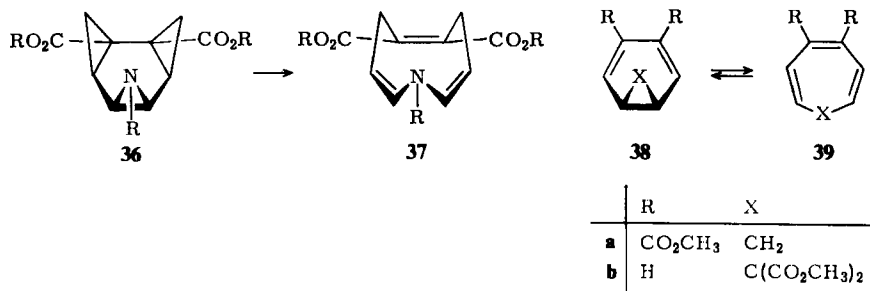
<sup>47)</sup> H. Günther, R. Schubert und E. Vogel, *Z. Naturforsch., Teil B* **22**, 25 (1967); M. Görlitz und H. Günther, *Tetrahedron* **25**, 4467 (1969).

Tab. 4. Kinetische und thermodynamische Daten von  $\sigma/\pi$ -Umwandlungen in Mono-, *cis*-Bis- und *cis*-Tris- $\sigma$ -homobenzolen

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

a) Extrapoliert aus den Daten von l.c.<sup>47)</sup>.b)  $\text{CCl}_4$ .c)  $\text{CD}_3\text{CN}$ .d)  $\text{CD}_3\text{CN} (\text{CD}_3\text{COCD}_3)$ .

die energieärmeren und nur aus Entropiegründen den monocyclischen Strukturen im Gleichgewicht ( $100^\circ\text{C}$ ) unterlegen sind. Die „Irreversibilität“ der Isomerisierungen **24a–c  $\rightarrow$  31a–c** findet in dem für die Modellreaktion **5  $\rightarrow$  8** abgeschätzten  $\Delta H^0$ -Betrag von rund  $-18$  kcal/mol und in einer zweifellos deutlich positiven Reaktionsentropie ihre Erklärung<sup>48)</sup>. Vergleicht man damit den von *Berson*<sup>49)</sup> für die Fragmentierung des Cyclohexans in drei Äthyleneinheiten errechneten  $\Delta H^0$ - und  $\Delta F^0$ -Betrag von  $+67$  bzw.  $+41.2$  kcal/mol, so wird die Sonderstellung des Tris- $\sigma$ -homobenzol-Gerüsts bezüglich der Bereitschaft zur  $3\sigma \rightarrow 3\pi$ -Umwandlung offensichtlich.

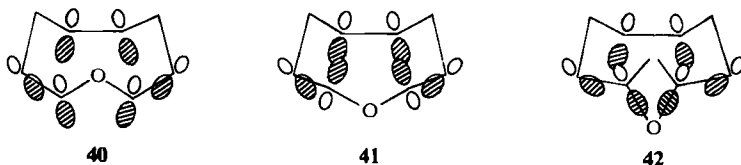


### Anmerkungen und mechanistische Erörterungen

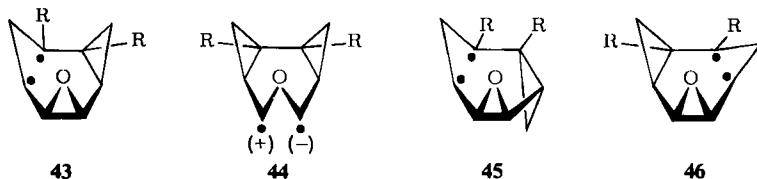
Carbo- und heterocyclische Tris- $\sigma$ -homobenzole interessieren uns vor allem als energiereiche Synthesezwischenstufen<sup>50)</sup>. Unter diesem präparativen Aspekt ist das hier beschriebene Verfahren der Homologisierung von Benzoloxiden sehr eng begrenzt und ausbeutemäßig durchweg ungünstig. Der Akzent dieser Untersuchungen liegt

48) *R. Schwesinger*, Diplomarbeit, Univ. Freiburg 1971.49) *J. A. Berson, S. S. Olin, E. W. Petrillo 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**  $\rightarrow$  **31** als  $[\sigma 2s + \sigma 2s + \sigma 2s]$ -Cycloreversionsreaktionen<sup>51)</sup> 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**  $\rightarrow$  **31a–c** gemessenen Aktivierungsenergien bzw. vor allem durch die in **24b, c**  $\rightarrow$  **31b, c** und **36**  $\rightarrow$  **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**<sup>52)</sup> einsetzen. Bei **30a** erhält unter stereoelektronischen Gesichtspunkten **45** den Vorzug vor **46**<sup>53)</sup>.



Da sich **43** und **45** in erster Näherung nur in der Stabilisierung eines Radikalzentrums – keine günstig bisektierte Anordnung des *trans*-Cyclopropanringes<sup>54)</sup> – und einer

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

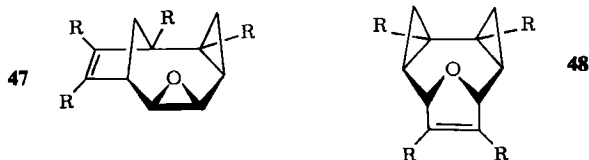
<sup>52)</sup> J. C. Martin und J. W. Timberlake, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 978 (1970); W. C. Danen, C. T. West, T. T. Kensler und T. J. Tipton, *ebenda* **94**, 4830 (1972); W. C. Danen, *ebenda* **94**, 4835 (1972).

<sup>53)</sup> 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. Grimme, zitiert in W. v. E. Doering und W. Roth, *Angew. Chem.* **75**, 27 (1963); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2**, 115 (1963)).

<sup>54)</sup> 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]heptan<sup>55)</sup> und 7-Oxabicyclo[4.1.0]heptan<sup>56)</sup> hilfreich. Für die Homolyse der internen Cyclopropanbindung im Bicyclo[4.1.0]heptan läßt sich daraus eine Aktivierungsenergie von ca. 60 kcal/mol grob abschätzen<sup>57)</sup>. Zieht man davon 4 kcal/mol für die Estergruppe<sup>58)</sup> und 5 kcal/mol (rund die Hälfte des bei der  $\Delta H^0$ -Berechnung von **5** für Winkelaufweitung und H,H-Wechselwirkungen eingesetzten Betrages<sup>48)</sup>) 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<sup>55, 59)</sup>.

Wir haben versucht, Zwischenstufen wie **43**–**46** durch Pyrolyse von **24a** in Acetylenedicarbonester 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**<sup>60)</sup> allerdings kein gewichtiges Argument gegen einen mehrstufigen Reaktionsverlauf.



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

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

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

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

<sup>58)</sup> 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).

<sup>59)</sup> 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).

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

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

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

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

<sup>64)</sup> 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- $\sigma$ -homobenzol-Verbindungen werden wir in der nachfolgenden Arbeit<sup>46)</sup> 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- $^1\text{H}$ -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. —  $^1\text{H}$ -NMR: Varian A-60, Varian HA-100, Bruker HX-360 ( $\tau$ -Werte jeweils auf Tetramethylsilan als internen Standard bezogen). —  $^{13}\text{C}$ -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-Bromfuran<sup>65)</sup> werden mit 20 g Acetylendicarbonsäure-dimethylester in 10 ml  $\text{CCl}_4$  6.5 h rückfließend erhitzt. Das Rohprodukt wird chromatographiert ( $\text{SiO}_2$ , Benzol/Essigester 10:1). Nach Abziehen des Lösungsmittels 14 g (71 %) hellgelbes, wenig stabiles Öl, das ohne weitere Reinigung zur Photolyse verwendet wird. —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tau = 2.89$  (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,  $\text{OCH}_3$ ), 6.20 (s,  $\text{OCH}_3$ ).

1-Brom-3-oxatetracyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>]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  $-30^\circ\text{C}$  belichtet (Pyrexfilter). Nach Abziehen des Lösungsmittels ( $0^\circ\text{C}$ ) gelbes sehr instabiles Öl, das ohne weitere Reinigung zur Thermolyse eingesetzt wird. —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tau = 5.05$  (d, 2-H), 5.12 (dd, 4-H), 6.25 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 6.30 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 6.93 (d, 5-H);  $J_{2,4} = 1.7$ ,  $J_{4,5} = 3.6$  Hz.

2.0 g (6.9 mmol) des Brom-oxaquadracyclans werden in 50 ml  $\text{CCl}_4$  1 h unter Rückfluß erhitzt. Der braune Rückstand wird chromatographiert ( $\text{SiO}_2$ , Benzol/Essigester 20:1). Aus Methanol 1.1 g (55 %) 13d, farblose Kristalle, Schmp.  $91^\circ\text{C}$ . — UV (Äthanol):  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 289$  nm (4000),  $\epsilon_{230} = 4800$ . — IR (KJ): 3040, 2990, 2940 (C-H), 1730, 1710 (C=O),  $1620\text{ cm}^{-1}$  (C=C). —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 2.56$  (d, 5-H), 5.55 (d, 1-H), 5.78 (dd, 6-H), 6.12 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 6.20 (s,  $\text{OCH}_3$ );  $J_{1,6} = 3.6$ ,  $J_{5,6} = 4$  Hz.

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{BrO}_5$  (289.1) Ber. C 41.55 H 3.14 Br 28.64 Gef. C 41.57 H 3.26 Br 25.63

### 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-butan (bei  $-80^\circ\text{C}$  einkondensiert) bleiben 100 h bei  $0^\circ\text{C}$  im Bombenrohr stehen. 11 g (81 %) farblose Flüssigkeit, Sdp.  $38^\circ\text{C}/25$  Torr. — UV (Äthanol):  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 258$  (sh, 120), 229 nm (sh, 260). — IR (Film): 1700, 1560, 1350, 1310, 1280 (CF),  $1140\text{ cm}^{-1}$  (CF). —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 2.73$  (m, 5-, 6-H), 4.31 (m, 1-, 4-H).

$\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_6\text{O}$  (230.1) Ber. C 41.73 H 1.74 Gef. C 41.51 H 2.06

<sup>65)</sup> 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<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>]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  $-40^{\circ}\text{C}$  bestrahlt (Pyrexfilter,  $\text{N}_2$ ), das Lösungsmittel bei  $0^{\circ}\text{C}$  abgezogen und der Rückstand destilliert. 2.0 g (80%) farblose Flüssigkeit, die bei  $-30^{\circ}\text{C}$  kristallisiert. Sdp.  $60^{\circ}\text{C}/28$  Torr. — UV (Äthanol):  $\epsilon_{230} \approx 10$ . — IR (Film): 1440, 1340, 1285 (CF),  $1150\text{ cm}^{-1}$  (CF). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tau = 5.1-5.3$  (m, 2-, 4-H),  $7.2-7.4$  (m, 6-, 7-H).

$\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_6\text{O}$  (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  $120^{\circ}\text{C}$  erhitzt, anschließend wird destilliert. 1.6 g (80%) **13f**, gelbliche Flüssigkeit, Sdp.  $106^{\circ}\text{C}/180$  Torr. — UV (Äthanol):  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 257\text{ nm}$  (ca. 4850). — IR (Film): 1660, 1640, 1600 ( $\text{C}=\text{C}$ ), 1410, 1290 (CF),  $1125\text{ cm}^{-1}$  (CF). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tau = 3.21$  (br. s,  $\Delta\nu_{1/2} = 3.1\text{ Hz}$ , 3-, 4-H),  $5.37$  (str. s, 1-, 6-H).

$\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_6\text{O}$  (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  $\text{SiO}_2$ -Säule (n-Pentan) abgetrennt werden kann. Für die Umsetzung mit  $\text{CH}_2\text{N}_2$  wurde das Gemisch eingesetzt.

**8,9-Diaza-3-oxa-cis-tricyclo[5.3.0.0<sup>2,4</sup>]deca-5,8-dien-6,7-dicarbonsäure-dimethylester (16a):** Der Lösung von 2.1 g (10 mmol) **13a/14a**<sup>19)</sup> in 100 ml Äther werden 0.5 g (12 mmol) Diazomethan zugefügt; das nach 5 stdg. Stehenlassen ( $0^{\circ}\text{C}$ , Lichtausschluß) abgesaugte kristalline Pyrazolin wird aus Methylenchlorid/Äther umkristallisiert. 1.6 g (65%) farblose Kristalle, Schmp.  $112$  bis  $114^{\circ}\text{C}$  (Zers.). — UV (Methanol):  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 322\text{ nm}$  (180),  $\epsilon_{232} = 5900$ . — IR (KBr): 3020, 2970, 2860 ( $\text{C}-\text{H}$ ), 1740, 1720 ( $\text{C}=\text{O}$ ),  $1560\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{N}=\text{N}$ ). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 3.44$  (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 ( $\text{OCH}_3$ ), 6.30 ( $\text{OCH}_3$ );  $J_{1,10} = 2.6$ ,  $J_{1,10'} = 8.3$ ,  $J_{2,4} = 3.7$ ,  $J_{2,5} = 0.7$ ,  $J_{4,5} = 3.8$ ,  $J_{10,10'} = 17.5\text{ Hz}$ .

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_5$  (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<sup>2,4</sup>]deca-5,8-dien-6,7-dicarbonsäure-dimethylester (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  $0^{\circ}\text{C}$  (Lichtausschluß) bis zum völligen Verbrauch (ca. 3 Wochen, DC-Kontrolle) von **13c** stehen. Das Lösungsmittel wird bei  $0^{\circ}\text{C}$  abgezogen, der Rückstand aus Äther bei  $-20^{\circ}\text{C}$  umkristallisiert. 450 mg (80%) farblose Kristalle, Schmp.  $122-123^{\circ}\text{C}$  (Zers.). — UV (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 329$  (sh, 550),  $265\text{ nm}$  (7300),  $\epsilon_{230} = 6800$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 2.55-2.75$  (m,  $2\text{C}_6\text{H}_5$ ), 4.56 (d, 1H), 4.70 (d, 1H), 6.30 (d, 1H), 6.4–6.6 (m,  $\text{OCH}_3 + 1\text{H}$ ), 6.90 (s,  $\text{OCH}_3$ );  $J_{2,4} = 3.5$ ,  $J_{10,10'} = 17\text{ Hz}$ .

Wegen der hohen Zersetzlichkeit wurde auf eine weitere Charakterisierung verzichtet.

**5-Brom-8,9-diaza-3-oxa-cis-tricyclo[5.3.0.0<sup>2,4</sup>]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 zersetzlich (rasche  $\text{N}_2$ -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<sup>2,4</sup>.0<sup>5,9</sup>]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  $20^{\circ}\text{C}$  stehen; das Lösungsmittel wird abgezogen, der feste Rückstand aus Methylenchlorid/Äther (1:1) umkristallisiert. 1.9 g (65%) farblose Kristalle, Schmp.  $135-136^{\circ}\text{C}$  (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 ( $20^{\circ}\text{C}$ ) wie oben aufgearbeitet. 2.9 g (100%). — UV (Methanol):  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 321\text{ nm}$  (360),  $\epsilon_{236} = 530$ . — IR (KBr): 3000, 2950, 2840 ( $\text{C}-\text{H}$ ), 1730 ( $\text{C}=\text{O}$ ),  $1550\text{ cm}^{-1}$

(N=N). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 5.03$  (ABX, 6-, 13-H), 5.53 (ABX, 6', 13'-H), 6.63 (m, 2-, 4-H), 7.10 (m, 1-, 5-H), 6.20 (2OCH<sub>3</sub>);  $J_{4,5} = 4.6$ ;  $J_{1,4} = J_{2,5} = 0.2$ ,  $J_{1,5} \approx 0.1$ ,  $J_{1,13} = J_{5,6} = 8.0$ ,  $J_{1,13'} = J_{5,6'} = 5.5$ ,  $J_{2,4} = 3.8$ ,  $J_{6,6'} = J_{13,13'} = 17.0$  Hz. —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 169.1$  (C=O), 93.3 (C-9, -10), 81.6 (C-6, -13), 53.7 (C-2, -4), 53.5 (OCH<sub>3</sub>), 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<sup>2,4</sup>.0<sup>5,9</sup>]trideca-7,11-dien-1,5,9,10-tetracarbonsäure-tetramethylester (17b)/(19b):** Der Lösung von 1.3 g (4.0 mmol) **13b**/**14b**<sup>23)</sup> in 50 ml Methylenchlorid 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 Methylenchlorid und Äther, anschließend aus  $\text{CHCl}_3$ . 22 mg (1.5%) **17b**, farblose Kristalle, Schmp. 178°C (Zers.). — UV (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 323 nm (350),  $\epsilon_{230} = 560$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 4.85$  (d, 6-, 9-H), 5.40 (d, 6', 9'-H), 6.10 (s, 2-, 4-H), 6.26 (s, 4OCH<sub>3</sub>);  $J_{6,6'} = J_{10,10'} = 17$  Hz.

Nach Eindampfen der Mutterlauge (Methylenchlorid/Äther) und Zusatz von wenig  $\text{CHCl}_3$  kristallisiert bei -20°C **19b** aus. Aus  $\text{CHCl}_3$  100 mg farblose Nadeln (6.5%), Schmp. 176–178°C (Zers.). — UV (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 321 nm (270). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\tau = 4.82$  (d, 6-H), 4.86 (s, 13-, 13'-H), 5.16 (d, 6'-H), 6.27 (s, 2OCH<sub>3</sub>), 6.33 (s, OCH<sub>3</sub>), 6.38 (s, OCH<sub>3</sub>), 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<sup>2,4</sup>.0<sup>5,9</sup>]trideca-7,11-dien-9,10-dicarbonsäure-dimethylester (17c):** Die Lösung von 500 mg (1.4 mmol) **13c** in 100 ml Methylenchlorid 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  $\text{cm}^{-1}$  (N=N). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 2.70$  (s, 2C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 4.63 (d, 6-, 13-H), 5.15 (d, 6', 13'-H), 6.02 (s, 2-, 4-H), 6.78 (s, 2OCH<sub>3</sub>);  $J_{6,6'} = J_{13,13'} = 17$  Hz.

**3-Oxa-cis-tricyclo[5.1.0.0<sup>2,4</sup>]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  $\text{cm}^{-1}$  (C=C). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 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<sup>2,4</sup>]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 Methylenchlorid/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). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 2.68$  (s, 2C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.25 (d, 4-H), 6.34 (d, 2-H), 6.53 (s, OCH<sub>3</sub>), 6.75 (s, OCH<sub>3</sub>), 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<sup>2,4</sup>]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):

$\lambda_{\max}(\epsilon) = 241 \text{ nm}$  (5750),  $\epsilon_{210} = 3000$ . — IR (KJ):  $1730 \text{ (C=O)}$ ,  $1625 \text{ cm}^{-1} \text{ (C=C)}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tau = 6.24 \text{ (s, OCH}_3\text{)}$ ,  $6.3 \text{ (dd, 2-H, verdeckt)}$ ,  $6.36 \text{ (s, OCH}_3\text{)}$ ,  $6.49 \text{ (d, 4-H)}$ ,  $7.6\text{--}8.2 \text{ (m, 1-, 8-H)}$ ,  $9.07 \text{ (dd, 8'-H)}$ ;  $J_{1,2} = 4.6$ ,  $J_{1,8} = 9$ ,  $J_{1,8'} = 6.4$ ,  $J_{2,4} = 3.5$ ,  $J_{8,8'} = 3.7 \text{ Hz}$ .

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{BrO}_5$  (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<sup>2,4</sup>]oct-5-en-6,7-dicarbonsäure-dimethylester (20e)*: Die Lösung von  $1.2 \text{ g}$  ( $4.0 \text{ mmol}$ ) **17a** in  $300 \text{ ml}$  Methanol wird bei  $20^\circ\text{C}$   $2 \text{ h}$  bestrahlt (Pyrexfilter) und das Rohprodukt nach Abziehen des Lösungsmittels mit ca.  $5 \text{ ml}$  Methanol aufgeschlämmt. Bei etwa  $-30^\circ\text{C}$  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.  $0.58 \text{ g}$  ( $61\%$ ) große, farblose Nadeln, Schmp.  $82\text{--}83^\circ\text{C}$ . — UV (Methanol):  $\lambda_{\max}(\epsilon) = 228 \text{ nm}$  (6100). — IR (KBr):  $3100$ ,  $3000$ ,  $2969 \text{ (C-H)}$ ,  $1720\text{--}1740 \text{ (C=O)}$ ,  $1640 \text{ cm}^{-1} \text{ (C=C)}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\tau = 6.51 \text{ (OCH}_3\text{)}$ ,  $6.65 \text{ (OCH}_3\text{)}$ ,  $6.86 \text{ (dd, 2-H)}$ ,  $7.29 \text{ (d, 4-H)}$ ,  $7.85 \text{ (CH}_3\text{)}$ ,  $8.0\text{--}8.1 \text{ (m, 8-H)}$ ,  $8.1\text{--}8.4 \text{ (m, 1-H)}$ ,  $9.13 \text{ (dd, 8'-H)}$ ;  $J_{1,2} = 4.4$ ,  $J_{1,4} = 0.5$ ,  $J_{1,8} = 9.2$ ,  $J_{1,8'} = 5.5$ ,  $J_{2,4} = 3.6$ ,  $J_{8,8'} = 2.7 \text{ Hz}$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_5$  (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  $0.2 \text{ g}$  ( $1 \text{ mmol}$ ) **20a** in  $3 \text{ ml}$  Benzol wird in einem abgeschmolzenen Röhrchen  $30 \text{ min}$  auf  $110\text{--}120^\circ\text{C}$  erhitzt, das Gleichgewichtsgemisch aus ca.  $30\%$  **20a** und ca.  $70\%$  **21a** durch präp. SC aufgetrennt (Silicagel, Benzol/Acetonitril  $9:1$ ,  $0\text{--}10^\circ\text{C}$ ). Man erhält zwei dicht beieinander liegende Zonen, die mit Methylenchlorid extrahiert werden. Fraktion 1 (Fluoreszenzlösung): **21a**, farbloses Öl; Fraktion 2 (sehr schwache Fluoreszenzlösung): **20a**. Nach etwa  $2 \text{ Tagen}$  bei  $25^\circ\text{C}$  ist aus den reinen Fraktionen wieder ein Gleichgewichtsgemisch entstanden (Zusammensetzung ca.  $60\%$  **20a** und ca.  $40\%$  **21a**). — UV (Methanol):  $\lambda_{\max} = 327 \text{ nm}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ): 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  $0.50 \text{ g}$  ( $1.38 \text{ mmol}$ ) **13c** in  $100 \text{ ml}$  Methylenchlorid wird mit ca.  $0.3 \text{ g}$  ( $7 \text{ mmol}$ ) Diazomethan in ca.  $40 \text{ ml}$  Äther versetzt und  $4 \text{ Wochen}$  bei  $20^\circ\text{C}$  unter Lichtabschluß belassen. Das Lösungsmittel wird abgezogen, der Rückstand in wenig Äther aufgenommen und  $24 \text{ h}$  bei  $-20^\circ\text{C}$  belassen. Es wird filtriert, der Äther abgezogen und der Rückstand mit wenig  $\text{CCl}_4$  versetzt. Aus dieser Lösung scheidet sich bei  $20^\circ\text{C}$  **21c** in farblosen Kristallen ab. Aus  $\text{CCl}_4$   $190 \text{ mg}$  ( $36\%$ ) farblose Kristalle, Schmp.  $110^\circ\text{C}$ . — UV (Acetonitril):  $\lambda_{\max}(\epsilon) = 247 \text{ nm}$  (27500). — IR (KJ):  $3030$ ,  $3010$ ,  $2880 \text{ (C-H)}$ ,  $1740$ ,  $1720 \text{ (C=O)}$ ,  $1630$  bis  $1570 \text{ cm}^{-1} \text{ (C=C)}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tau = 2.73 \text{ (br. s, C}_6\text{H}_5\text{)}$ ,  $2.78 \text{ (br. s, C}_6\text{H}_5\text{)}$ ,  $3.40 \text{ (t, 8-H)}$ ,  $3.55 \text{ (s, 2-H)}$ ,  $6.25 \text{ (s, OCH}_3\text{)}$ ,  $6.45 \text{ (br. s, OCH}_3 + 6-, 6'-\text{H})$ ;  $1/2(J_{6,8} + J_{6',8}) = 1.5 \text{ Hz}$ . — ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\tau = 2.75\text{--}2.95 \text{ (m, 2C}_6\text{H}_5\text{)}$ ,  $3.42 \text{ (t, 8-H)}$ ,  $3.80 \text{ (s, 2-H)}$ ,  $6.42 \text{ (d, 6-, 6'-H)}$ ,  $6.50 \text{ (s, OCH}_3\text{)}$ ,  $6.76 \text{ (s, OCH}_3\text{)}$ ;  $1/2(J_{6,8} + J_{6',8}) = 1.5 \text{ Hz}$ .

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

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

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

Schmp. 76°C. — UV (Methanol):  $\lambda_{\max}(\epsilon) = 289 \text{ nm}$  (sh, 940),  $\epsilon_{230} = 5200$ . — IR (KBr): 3050, 2975 (C—H), 1750 (C=O), 1640, 1628  $\text{cm}^{-1}$  (C=C). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tau = 3.58$  (s, 2-H), 3.78 (dt, 8-H), 5.13 (m, 7-H), 6.20 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 6.23 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 7.12 (dd, 6-, 6'-H);  $1/2(J_{6,7} + J_{6',7}) = 7$ ,  $1/2(J_{6,8} + J_{6',8}) = 1.7 \text{ Hz}$ .

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{BrO}_5$  (303.1) Ber. C 43.59 H 3.66 Br 26.39 Gef. C 43.74 H 3.95 Br 25.60

$^1\text{H-NMR}$ -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):  $\lambda_{\max}(\epsilon) = 330 \text{ nm}$  (ca. 500). — IR (Film): 3090, 2980, 2930, 2880 (C—H), 1740 (C=O), 1650, 1450  $\text{cm}^{-1}$  (C=C). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\tau = 3.76$  (dt, 8-H), 3.99 (q, 2-H), 5.10 (q, 7-H), 6.28 ( $\text{OCH}_3$ ), 6.29 ( $\text{OCH}_3$ ), 7.02 (dd, 6-, 6'-H), 8.26 (d,  $\text{CH}_3$ );  $J_{2,\text{CH}_3} = 1.7$ ,  $1/2(J_{6,7} + J_{6',7}) = 6.5$ ,  $1/2(J_{6,8} + J_{6',8}) = 1.7$ ,  $J_{7,8} = 6.2 \text{ Hz}$ .

*1,5-Diphenyl-9,10-diaza-3-oxatetracyclo[6.3.0.0.2<sup>4</sup>.0<sup>5,7</sup>]undec-9-en-7,8-dicarbonsäure-dimethylester* (**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 eingengt, 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  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 2.4$ –2.8 (m, 2  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 4.68–4.76 (m, 11-, 11'-H), 6.34 (d, 1H), 6.64 (br. s,  $\text{OCH}_3 + 1\text{H}$ ), 6.80 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 7.60 (d, 6-H), 8.42 (d, 6'-H);  $J_{2,4} = 3.5$ ,  $J_{6,6'} = 6 \text{ Hz}$ .

*3-Oxa-cis-tetracyclo[6.1.0.0.2<sup>4</sup>.0<sup>5,7</sup>]nonan-7,8-dicarbonsäure-dimethylester* (**24a**) und *3-Oxatri-cyclo[3.2.2.0<sup>2,4</sup>]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,  $\text{N}_2$ ). 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 12stdg. 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  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): Abb. 2. —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 173.1$  (C=O), 52.3 ( $\text{OCH}_3$ ), 48.1 (C-2, -4), 21.8 (C-7, -8), 16.0 (C-1, -5), 12.1 (C-6, -9) ppm.

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_5$  (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  $^1\text{H-NMR}$ - und IR-Spektren der Substanz sind identisch mit denen des bekannten Produktes.

*3,4-Diaza-9-oxatetracyclo[5.3.2.0.2<sup>6</sup>.0<sup>8,10</sup>]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):  $\lambda_{\max}(\epsilon) = 323 \text{ nm}$  (190). — IR (KBr): 2970, 2900, 2860 (C—H), 1770, 1740 (C=O), 1570  $\text{cm}^{-1}$  (N=N). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 4.98$  (br. s, 5-, 5'-H), 6.30 ( $\text{OCH}_3$ ), 6.31 ( $\text{OCH}_3$ ), 6.4–6.6 (m, 1H), 6.9–7.1 (m, 2H), 7.4–7.5 (m, 1H), 7.9–9.0 (m, 4H).

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_5$  (280.3) Ber. C 55.70 H 5.71 Gef. C 55.60 H 5.80

*3-Oxa-cis-tetracyclo[6.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>5,7</sup>]nonan-1,5,7,8-tetracarbonsäure-tetramethylester (24b)*: 100 mg (0.24 mmol) **17b** werden in 80 ml Acetonitril bei  $-20^{\circ}\text{C}$  1.5 h photolysiert (Pyrexfilter,  $\text{N}_2$ ). Nach Abziehen des Lösungsmittels ( $-20^{\circ}\text{C}$ ) wird der Rückstand aus  $\text{CCl}_4$  und Äthanol umkristallisiert. 51 mg (60%) farblose Kristalle, Schmp.  $105^{\circ}\text{C}$  (Zers.). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 5.93$  (s, 2-, 4-H), 6.23 (s, 2 $\text{OCH}_3$ ), 6.37 (s, 2 $\text{OCH}_3$ ), 7.98 (d, 6-, 9-H), 9.13 (d, 6', 9'-H);  $J_{6,6'} = J_{9,9'} = 6$  Hz. — MS (70 eV):  $m/e = 354$  ( $\text{M}^+$ , 19%), 322 ( $\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{OH}$ , 74), 294 (322 - CO, 83), 290 (Basisspitze).

**24b** isomerisiert schon bei  $0^{\circ}\text{C}$  langsam zu **31b**. In Acetonitril wurden UV-spektroskopisch (263 nm) bei 40, 45 und  $50^{\circ}\text{C}$  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<sup>2,4</sup>.0<sup>5,7</sup>]nonan-7,8-dicarbonsäure-dimethylester (24c)*: 50 mg (0.12 mmol) **17c** werden in 70 ml Methanol bei  $-40^{\circ}\text{C}$  45 min bestrahlt (Pyrexfilter,  $\text{N}_2$ ). Die Lösung wird bei  $-20^{\circ}\text{C}$  stark eingengt, wobei **24c** auskristallisiert. Es wird filtriert und mit wenig Methanol nachgewaschen. Laut  $^1\text{H-NMR}$ -Kontrolle enthält die Mutterlauge neben **24c** schon Anteile von **31c**. 29 mg (62%) farblose Kristalle, Schmp.  $104^{\circ}\text{C}$  (Zers.). — UV (Methanol):  $\lambda = 253$  nm (sh). — IR (KJ): 3000, 2945, 2925, 2820 (C-H), 1745, 1720 (C=O),  $1620\text{ cm}^{-1}$  (aromat.). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 2.66$  (s, 2 $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6.52 (s, 2-, 4-H), 6.74 (s, 2 $\text{OCH}_3$ ), 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  $-20^{\circ}\text{C}$  langsam zu **31c**. In Methanol wurden UV-spektroskopisch (260 nm) bei 30, 35 und  $40^{\circ}\text{C}$  Halbwertszeiten von 101, 56 bzw. 29 min gemessen. Die berechnete Aktivierungsenergie beträgt  $23 \pm 1.5$  kcal/mol.

*3-Oxa-trans- $\alpha$ -tetracyclo[6.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>5,7</sup>]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  $0^{\circ}\text{C}$  im Dunkeln stehen. Nach Entfernen des Lösungsmittels und des überschüss. Diazomethans wird der Rückstand in 300 ml Methanol gelöst und photolysiert ( $20^{\circ}\text{C}$ , 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  $120-125^{\circ}\text{C}$  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.  $51.0-51.5^{\circ}\text{C}$ . — UV (Methanol):  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 230$  nm (250). — IR (KBr): 2980, 2950, 2840 (C-H),  $1730\text{ cm}^{-1}$  (C=O). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): Abb. 2. —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 173.8$  (C=O), 52.3 ( $\text{OCH}_3$ ), 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.

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_5$  (238.2) Ber. C 60.49 H 5.92 Gef. C 60.57 H 6.11

*3-Oxa-trans- $\alpha$ -tetracyclo[6.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>5,7</sup>]nonan-1,5,7,8-tetracarbonsäure-tetramethylester (30b)*: Die Lösung von 150 mg (0.36 mmol) **19b** in 70 ml Acetonitril wird bei  $-20^{\circ}\text{C}$  1.5 h bestrahlt (Pyrexfilter,  $\text{N}_2$ ), zur Trockne eingengt, der Rückstand mit wenig  $\text{CCl}_4$  mehrfach extrahiert und aus Methanol umkristallisiert. 115 mg (90%) farblose Kristalle, Schmp.  $112^{\circ}\text{C}$ . — UV (Methanol):  $\epsilon_{220} = 630$ . — IR (KJ): 3020, 2955, 2920 (C-H), 1746, 1733,  $1728\text{ cm}^{-1}$  (C=O). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 6.13$  (d, 4-H(2-H)), 6.26 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 6.28 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 6.31 (s, 2 $\text{OCH}_3$ ), 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  $-30^{\circ}\text{C}$  umkristallisiert. 0.50 g (100%) farblose Kristalle, Schmp.  $29-30^{\circ}\text{C}$ . — UV (Äthanol):  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) =$

240 nm (sh, 3000). — IR (KBr): 1725 (C=O), 1460, 1430  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): Abb. 2. —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ ):  $-65^\circ\text{C}$ :  $\delta = 169.2$  (C=O), 145.9 (C-2, -9), 138.1 (C-5, -6), 117.8 (C-3, -8), 52.7 ( $\text{OCH}_3$ ), 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-oxonintetracarbonsäure-tetramethylester) (**31b**): Die Lösung von 25 mg (0.07 mmol) **24b** in 0.3 ml  $\text{CHCl}_3$  wird 1.5 h auf  $65^\circ\text{C}$  erwärmt, dann das Lösungsmittel abgezogen. Aus Methanol 24 mg (96 %) farblose Kristalle, Schmp.  $146^\circ\text{C}$ . — UV (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 265 nm (5000). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 2.35$  (s, 2-, 9-H), 6.25 (s, 4 $\text{OCH}_3$ ), 6.37 (s, 2 $\text{CH}_2$ ). — MS (70 eV):  $m/e = 354$  ( $\text{M}^+$ , 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  $\text{CHCl}_3$  wird 1 h auf  $45^\circ\text{C}$  erwärmt, dann das Lösungsmittel abgezogen. Aus Methanol 27 mg (90 %) farblose Kristalle, Schmp.  $119^\circ\text{C}$ . — UV (Methanol):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 246 nm (39500). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 2.68$  (s, 2 $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 2.35 (s, 2-, 9-H), 6.08 (s, 2 $\text{CH}_2$ ), 6.67 (s, 2 $\text{OCH}_3$ ). — MS (70 eV):  $m/e = 390$  ( $\text{M}^+$ , 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  $\text{cm}^{-1}$  (N=N). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\tau = 3.97$  (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 $\text{OCH}_3$ ), 6.80 (s, 1 $\text{OCH}_3$ ), 7.98 (m, 1H);  $J_{3,4} = J_{6,7} = 7.2$ ,  $J_{12,12'} = 18.0$ ,  $J_{7,8}(\text{J}_{2,3}) = 7.8$ ,  $J_{8,8'}(\text{J}_{2,2'}) = 15.0$  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  $-20^\circ\text{C}$  bestrahlt (Pyrexfilter), das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand über eine kurze Säule chromatographiert ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), 0.15 g (85 %) farbloses Öl. — UV (Äthanol):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 275 nm (sh, 320). — IR (Film): 1720 (C=O), 1670, 1650  $\text{cm}^{-1}$  (C=C). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 3.36$  (d, 4-, 6-H), 4.98 (d, 3-, 7-H), 6.34 (s, 2 $\text{OCH}_3$ ), 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));  $J_{3,4} = J_{6,7} = 6.3$ ,  $J_{10,10'} = 5.0$ ,  $1/2(\text{J}_{2,3} + \text{J}_{2',3}) = 1/2(\text{J}_{7,8} + \text{J}_{7,8'}) = 9.5$  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  $200^\circ\text{C}$  in Perchlorbutadien unverändert.

[561/75]