

Synthese mittlerer und großer Ringe, XI¹⁾

Bicyclo[n.2.2]alkene aus überbrückten Oxepinen – Synthese von 3,6-Pentanooxepin-4,5-dicarbonsäure-dimethylester und 6,9-Dihydro[5]paracyclophan-7,8-dicarbonsäure-dimethylester

Jörg Lorenz Jessen, Gunter Schröder und Werner Tochtermann*

Institut für Organische Chemie der Universität Kiel,
Olshausenstraße 40, D-2300 Kiel

Eingegangen am 1. Oktober 1984

Ein neuer Zugang zu Bicyclo[5.2.2]undec(adi)enen und Bicyclo[6.2.2]dodecen-Derivaten, ausgehend von Cycloheptanon und Cyclooctanon, wird beschrieben. Schlüsselschritte dieser Synthese sind die Überführung von 3,4-Pentano- und -Hexanofuran in die β,β' -überbrückten Oxepine **2** und eine transannulare Addition von Brom an **2**. Die Dibromide **3a** und **3b** lassen sich in hohen Ausbeuten zu **3c** und **3d** entbromieren.

Synthesis of Medium and Large Rings, XI¹⁾

Bicyclo[n.2.2]alkenes from Bridged Oxepins – Synthesis of Dimethyl 3,6-Pentanooxepin-4,5-dicarboxylate and Dimethyl 6,9-Dihydro[5]paracyclophane-7,8-dicarboxylate

A new approach to bicyclo[5.2.2]undec(adi)enes and bicyclo[6.2.2]dodecene derivatives, starting from cycloheptanone and cyclooctanone is described. Key steps of this synthesis are the conversion of 3,4-pentano- and -hexanofuran to the β,β' -bridged oxepins **2** and the transannular addition of bromine to **2**. The dibromides **3a** and **3b** can be debrominated to give **3c** and **3d** in high yield.

β,β' -Alkanoüberbrückte Oxepine des Typs **2** ($n = 6, 10^{1-3}$) sind wertvolle Edukte zur Gewinnung von Paracyclophanen^{1,3,4)} und Zehnringen²⁾. Die Bicyclen **2** werden dabei aus den anellierten Oxanorbornadienen **1** über eine Prinzbach-Reaktionsfolge⁵⁾ gewonnen. In vorangegangenen Mitteilungen haben wir über zwei unterschiedliche Synthesemöglichkeiten für **1** berichtet: Für $n = 6$ stammte die Hexanokette aus Cyclooctin^{1,2)}, für $n = 10$ die Decanokette aus Cyclododecanon³⁾. Im Rahmen unserer Arbeiten waren wir sowohl an einer Verkürzung der Alkanokette als auch an neuen Reaktionen der Oxepine **2** und ihrer Folgeprodukte interessiert.

Aus mehreren Gründen erschien uns insbesondere eine Synthese des bislang unbekannten 3,6-Pentanooxepin-Systems (**2**, $n = 5$) wünschenswert:

1. Die Variation der Cycloalkanon-Edukte sollte die Anwendungsbreite dieses Weges³⁾ zu **1** aufzeigen.
2. Bei der Prinzbach-Reaktionsfolge⁵⁾ von Oxanorbornadienen, d.h. der photochemischen, intramolekularen [2 + 2]Cycloaddition zu Oxaquadricyclanen und deren Thermolyse, entsteht beim Vorliegen eines Substitutionsmusters vom Typ **1** ($E = CO_2R$) immer

dasjenige Oxepin-Isomere **2** mit einer Ansa- und Maleinester-Struktur^{1–3,5,6)}. Eine Verkürzung der Alkanokette führt dann zwangsläufig zu einer Erhöhung der Ringspannung, da die Oxepine **2** zwei Brückenkopf-Doppelbindungen besitzen^{7,8)}. Somit stellt sich die Frage nach den Grenzen dieses Verfahrens zur Synthese von Bicyclen, zumal Ausweichreaktionen der Prinzbach-Folge^{5,9)} bekannt sind.

3. 2a und ein möglicherweise daraus erhältliches Dibromid **3a** wären Edukte für [5]Paracyclophane^{7,10)} nach unserem bei den [6]- und [7]Homologen bewährten Verfahren^{4,11)}. Trotz eingehender Versuche von *Bickelhaupt*¹²⁾ und *Jones jr.*¹³⁾ sind bislang keine isolierbaren Vertreter des hochgespannten^{7,10)} [5]Paracyclophan-Systems bekannt. Der Grundkörper tritt vermutlich als Zwischenstufe bei der Pyrolyse von 1,4-Pentamethylen-Dewarbenzol^{10,12)} auf³⁹⁾. In Anbetracht der guten Ausbeute an [6]Paracyclophan-8,9-dicarbonsäure-diethylester (55%) bei der Umsetzung von **3b** mit McMurry's Reagenz^{1,4)} sollte ein neuerlicher Anlauf zum analogen [5]Phan ausgehend von **3a** unternommen werden. Entsprechende Versuche erschienen uns auch deswegen sinnvoll, weil wir bei den [6]Paracyclophanen^{1,4)} einen stabilisierenden Effekt der Estergruppen beobachtet hatten: Elektronenanziehende Substituenten setzen die Empfindlichkeit deformierter Benzolsysteme gegenüber Säuren und Lewis-Säuren¹⁴⁾ deutlich herab.

Wir berichten hier vor allem über die Synthese der Pentano- und Hexano-oxepine **2a** und **2b** aus Cycloheptanon bzw. Cyclooctanon sowie über neue Abwandlungen der aus **2a**–**2c** zugänglichen Tricyclen **3**¹⁵⁾.

A. Synthese und Reaktionen der Oxepine **2a** und **2b**

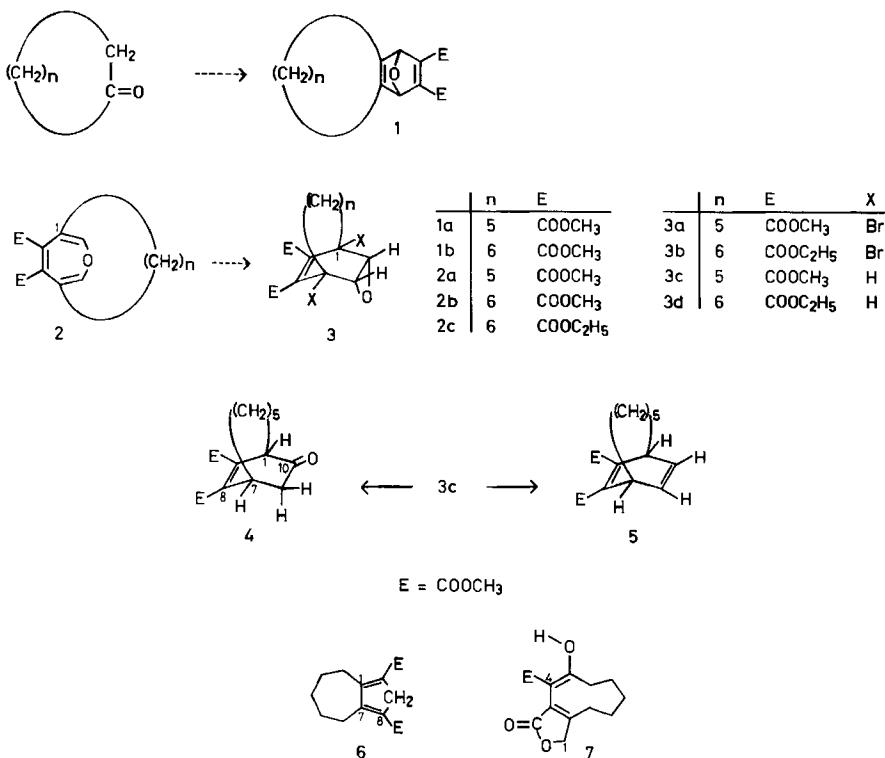
Das benötigte Oxanorbornadien **1a** ($n = 5$) wurde analog zum Decano-Homologen (**1a**, $n = 10$ statt 5) ausgehend von Cycloheptanon via 3,4-Pentanofuran¹⁶⁾ und dessen Diels-Alder-Reaktion mit Acetylendicarbonsäure-dimethyl-ester hergestellt. Die Synthese von 3,4-Pentanofuran nach *Garst* und *Spencer*¹⁶⁾ wurde von uns in zwei Punkten abgeändert: Bei der Umsetzung von 2-[*(n*-Butylthio)methylen]-1-cycloheptanon mit Dimethylsulfoniummethyld verwendeten wir das Verfahren von *Corey* und *Chaykovsky*¹⁷⁾. Außerdem gelingt die *n*-Butanthiol-Abspaltung aus dem intermediären Dihydrofuran¹⁶⁾ auch ohne Quecksilbersalze allein mit verdünnter Salzsäure (Einzelheiten im Experimentellen Teil).

Sowohl die Cycloaddition des 3,4-Pentanofurans an Acetylendicarbonsäure-dimethylester zu **1a** als auch dessen Belichtung zum entsprechenden Oxaquadricyclan verliefen mit über 80proz. Ausbeute. Die Thermolyse des Oxaquadricyclans (3 h in siedendem Xylool) führte zu einem violetten Rohprodukt, dessen Säulen-chromatographie in 24–34proz. Ausb. das farblose, kristallisierte Pentanooxepin **2a** vom Schmp. 65 °C lieferte.

Somit geht der Anteil dieses Oxepins bei der Oxaquadricyclan-Thermolyse im Vergleich zu den höheren Homologen ($n = 6, 10$, Ausb. jeweils 62%^{2,3)}) zwar auf etwa die Hälfte zurück, andererseits ist auf diesem Weg die Ansaverbindung **2a** immerhin noch im 20-g-Maßstab erhältlich.

Im Experimentellen Teil ist auch eine neue analoge Synthese für **2b**⁴⁾ ausgehend von Cyclooctanon via 3,4-Hexanofuran und dessen Reaktion mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester zu **1b** ausführlich beschrieben. Somit sind β,β' -hexano-überbrückte Oxepine ($n = 6$) sowohl auf dem „Cyclooctin-Weg“^{1,2,4)} als auch auf dem „Cyclooctanon-Weg“ erhältlich¹⁸⁾.

Die Konstitution von **2a** folgt eindeutig aus den im Experimentellen Teil angegebenen spektroskopischen Daten und durch deren Vergleich mit denjenigen von **2b** und **2c**^{2,4)}.



Bei der **2a**-Synthese konnte im letzten Schritt durch chromatographische Abtrennung in 2,6proz. Ausb. ein kristallisiertes Nebenprodukt erhalten werden, dessen Spektren auf die Struktur eines symmetrisch substituierten Hydroazulens **6** schließen lassen. **6** könnte über ein Hydroxyfulven^{5,9)} entstanden sein, welches formal Kohlenmonoxid verliert. Da unsere Bemühungen zur Gewinnung eines zu **2a** analogen Butanooxepins (**2a**, $n = 4$ statt 5) bislang erfolglos verliefen¹⁹⁾, scheint mit $n = 5$ der Grenzfall vorzuliegen, bei dem die Synthese β,β' -alkanoüberbrückter Oxepine **2** aus **1** durch Prinzbach-Folge noch möglich ist. Für $n = 5$ führen die die Bildung von **2** begünstigenden Substituenteneffekte^{5,6,20)} trotz der im Endprodukt zu erwartenden Ringspannung noch zu einem präparativ brauchbaren Anteil (ca. 30%) an dem doppelten Brückenkopf-Alken.

Erwartungsgemäß zeigt **2a** bei einer Reihe von Umsetzungen ein zu **2b** und **2c** analoges Verhalten^{2,4)}. Die NMR-Spektren weisen den Bicyclus **2a** eindeutig als Oxepin aus; die Nichtexistenz eines Valenztautomeriegleichgewichtes mit dem entsprechenden Benzoloxid^{8a)}, einem [5]Paracyclophanoxid, folgt auch hier aus dem

Ausbleiben von typischen Arenoxidreaktionen. **2a** ist gegen Schwefelsäure beständig und lässt sich mit $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ ^{2,21)} nicht desoxygenieren. Die oxidative Spaltung einer Oxepin-Doppelbindung mit $\text{NaIO}_4/\text{KMnO}_4$ führt wie bei **2c**²⁾ zu einem Ameisensäure-enoester, den wir durch Natriumborhydrid-Reduktion²⁾ in das kristallisierte Butenolid **7** (Ausb. 30% über beide Stufen) überführen konnten. Somit sind aus **2a** funktionalisierte Neunringe zugänglich²²⁾. Von besonderem Interesse ist die transannulare Addition von einem mol Brom bei -10°C in Dichlormethan an das oxahomokonjugierte Doppelbindungssystem von **2a**: Die Konstitution und Konfiguration des in 52proz. Ausb. anfallenden kristallisierten Dibromids **3a** folgt aus dem Vergleich mit den Spektren des Homologen **3b**^{2,4)}. So besitzen die Oxiranprotonen von **3a** ($\delta = 3.86$) und **3b** ($\delta = 3.90$) sehr ähnliche chemische Verschiebungen (zur Stereochemie siehe Kapitel B).

B. Abwandlungen der Dibromtricyclen **3a** und **3b**

Leider blieben alle in Lit.¹⁵⁾ ausführlich beschriebenen Umsetzungen von **3a** mit niedrigwertigen Titanverbindungen, die analog zu unserer [6]Paracyclophan-Synthese aus **3b** und dem entsprechenden Dimethylester (**3b**, COOCH_3 , statt COOC_2H_5)⁴⁾ durchgeführt wurden, erfolglos. In keinem Fall konnte ein [5]Paracyclophan oder ein entsprechendes Pentamethylen-Dewarbenzol nachgewiesen werden. Unter milden Bedingungen erhielten wir Edukt **3a** oder Oxepin **2a**; die Anwendung drastischer Konditionen führte zu undefinierten, vermutlich polymeren Produkten¹⁵⁾.

Für andere Abwandlungen von **3a** oder **3b** mußte die störende, z.B. auch mit Zink eintretende Rückreaktion²⁾ zu **2a** bzw. **2c** verhindert werden. Dies gelang durch Entbromierung mit Tri-*n*-butylzinnhydrid in Benzol²³⁾, wobei unter Erhaltung des übrigen Molekülgerüstes in 95- bzw. 93proz. Ausb. **3c** und **3d** anfielen. Die in Formel 3 angegebene *syn*-Stellung der Alkanobrücke und der Oxiranwasserstoffe folgern wir aus früheren Kern-Overhauser-Experimenten mit **3b** und einem zusätzlichen Experiment mit **3c**: Strahlt man bei **3c** im Hochfeldbereich der aliphatischen Protonen um $\delta = 1.4$ ppm ein, so beobachtet man eine 27proz. Intensitätserhöhung des Multipletts der beiden Oxiranprotonen bei $\delta = 3.0 - 3.1$. Durch die große Ähnlichkeit der chemischen Verschiebungen der Paare **3a/3b** und **3c/3d** dürfte somit die Stereochemie für alle Derivate gesichert sein. Nach der selektiven Entfernung des Broms sind nun Abwandlungen der Oxiranpartialstruktur möglich:

So läßt sich **3c** mit Bortrifluorid-etherat in 58proz. Ausb. zum Keton **4** isomerisieren²⁴⁾; Hinweise auf den ringverengten Aldehyd wurden nicht erhalten.

Die Methoden von Sharpless und Mitarbb.²⁵⁾ (niedrigwertige Wolframverbindungen) und Ganem und Mitarbb.²⁶⁾ (Diazomalonester und Rhodium(II)-acetat) führten unter Desoxygenierung in hohen Ausbeuten zum kristallisierten (Schmp. $33 - 34^\circ\text{C}$) Dihydro[5]paracyclophanester **5**, welcher durch die im Experimentellen Teil angegebenen Daten eindeutig charakterisiert wurde. So enthält das UV-Spektrum von **5** eine für solche nicht-konjugierten bicyclischen Diene typische relativ langwellige Bande^{4,14b,27)}, die hier bei 238 nm (sh, lg $\epsilon = 3.44$) auftritt.

C. Schluß

Die vorliegende Arbeit enthält einen variationsfähigen präparativen Weg zu Bicyclo[5.2.2]undec(adi)enen (3, n = 5) und Bicyclo[6.2.2]dodecenen (3, n = 6). Diese Systeme sind offenbar relativ schwer zugänglich, da die einfachste denkbare Möglichkeit, die Diels-Alder-Reaktion von cyclischen 1,3-Dienen im Bereich der mittleren Ringe entweder versagt oder nur geringe Ausbeuten liefert^{28,29)}. So wurden unseres Wissens bislang weder **4** und **5**, noch die zugehörigen Anhydride oder die Grundkörper (H statt COOR) beschrieben. Die ganz anders konzipierten Synthesen verwandter oder isomerer Systeme stammen vorwiegend aus der jüngeren Zeit^{8c,29-31)}.

In unseren Bicyclen **3** liegen (*o,o*)-Stereoisomere vor; (*i,o*)-isomere Bicyclo[6.2.2]dodec(adi)ene und höhere Homologe wurden von *Gassman* hergestellt und eingehend untersucht²⁹⁾.

Die Verbindungen des Typs **4** und **5** sollten sich auch zur Synthese von monocyclischen, funktionalisierten Neun- und Zehnringen durch Spaltung einer Brücke^{30,32)} eignen. Diesem Aspekt kommt auch im Hinblick auf enantioselektive Verfahren Bedeutung zu, da wir kürzlich optisch aktive chirale Vertreter **3** (n = 6) mit nur einer Estergruppe (H statt COOR an C-9) beschrieben haben¹⁾.

Die hier besprochenen negativen Ergebnisse zeigen andererseits, daß die Grenzen unseres Weges zu alkanoüberbrückten Ringen bei den Oxepinen mit n = 5 und bei den [n]Paracyclophanen mit n = 6 erreicht sein dürften³⁹⁾.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie schulden wir Dank für nachhaltige Förderung unserer Arbeiten. Herrn Dr. Christian Wolff sei für die Messung und Interpretation zahlreicher Spektren herzlich gedankt.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert. IR-Spektren: Perkin-Elmer 421 oder 283 B. — ^1H -NMR-Spektren: Varian EM 390 (90 MHz) oder Bruker AM 300 (300 MHz). — ^{13}C -NMR-Spektren: Bruker HX-90-R (22.63 MHz) oder AM 300 (75.469 MHz). — Wenn nicht anders angegeben, handelt es sich um 90-MHz- ^1H -NMR und 22.63-MHz- ^{13}C -NMR-Spektren (jeweils δ -Skala mit TMS als inneren Standard). Die bei den ^{13}C -NMR-Spektren zuerst angegebenen Multiplizitäten beziehen sich nur auf die $^1\text{J}_{\text{C}-\text{H}}$ -Kopplung. Massenspektren (70 eV): Atlas CH 4 B. — UV-Spektren: Zeiss DMR 10.

Kapillargaschromatogramme: Hewlett Packard 5840 A mit Einlaßsystem 18835 B; SE-54-Kapillarsäule von 50 m Länge. Trägergasgeschwindigkeit: 5 ml N₂/min; Temperaturprogramm: 5 min 100°C isotherm, 10°C/min, 30 min 250°C isotherm.

Die Belichtungen wurden unter Stickstoff in einem Photoreaktor, Modell 9356 der Fa. Otto Fritz GmbH, Hofheim/Taunus, mit der Quecksilberhochdrucklampe Hanau TQ 150 ausgeführt. Zur Kühlung der Lampe diente Leitungswasser, wenn nicht anders angegeben.

Alle Ansätze mit metallorganischen Verbindungen und mit Hydriden wurden unter Stickstoff oder Argon durchgeführt.

1. *3,4-Pentanofuran*¹⁰⁾: 30 g (0.625 mol) einer 50proz. Dispersion von Natriumhydrid in Mineralöl werden dreimal mit 50 ml trockenem Pentan gewaschen, anhaftende Pentanreste i. Vak. entfernt, dann 330 ml trockenes Dimethylsulfoxid zugesetzt und bis zum Ende der

Gasentwicklung (ca. 1.5 h) bei 60–70°C gerührt. Die entstandene grauschwarze Suspension wird danach bei Raumtemp. mit 330 ml trockenem Tetrahydrofuran verdünnt und bei –5 bis 0°C unter starker Außenkühlung (Aceton/Trockeneis) in vier Portionen mit 128 g (0.625 mol) trockenem Trimethylsulfoniumiodid³³⁾ versetzt. Eventuell ausgefrorenes Dimethylsulfoxid bringt man durch Rühren bei 0–5°C in Lösung und röhrt die weißgraue Suspension 1 h bei dieser Temperatur (Eiskühlung). Anschließend werden unter erneuter starker Außenkühlung (Aceton/Trockeneis) 106 g (0.5 mol) 2-[(*n*-Butylthio)methylen]-1-cycloheptanon^{16,34)} in 150 ml trockenem Tetrahydrofuran zugetropft. Die resultierende orangefarbene Mischung wird noch 2 h bei 0–5°C und weitere 2 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Zersetzung mit 1 l Eiwasser extrahiert man fünfmal mit 300 ml Petrolether (30–60°C). Den nach dem Waschen, Trocknen mit Natriumsulfat und Einengen i. Vak. verbleibenden hellgelben Rückstand (126 g) beläßt man noch 24 h bei Raumtemp. und verarbeitet ihn dann direkt weiter. 114 g dieses Rohproduktes werden dazu in 130 ml Tetrahydrofuran 4 h mit 30 ml 2 N HCl gerührt. Nach dem Sättigen der Wasserphase mit Kaliumcarbonat engt man die organische Phase ein und destilliert den Rückstand im Wasserstrahlvak. Ausb. an farblosem 3,4-Pentanofuran 33 g (54%) vom Sdp. 66–68°C/10 Torr. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.4–2.0 (m, 6H, 3 CH₂), 2.31–2.57 (m, 4H, 2 CH₂), 7.12 (s, 2H, 2-H, 5-H).

2. 3,4-Hexanofuran

a) 2-[(*n*-Butylthio)methylen]-1-cyclooctanon wurde in Analogie zum entsprechenden Cyclododecanon-Derivat³⁾ aus 2-(Hydroxymethylen)-1-cyclooctanon³⁵⁾ hergestellt. Ausb. 70%; Sdp. 125–130°C/10^{–2} Torr.

C₁₃H₂₂OS (226.4) Ber. C 68.98 H 9.80 S 14.16 Gef. C 68.85 H 9.73 S 14.27

b) Die Überführung des unter a) beschriebenen Thiomethylenketons in 3,4-Hexanofuran erfolgt analog 1. Ausgehend von 7.9 g (0.16 mol) Natriumhydrid in 50 ml Dimethylsulfoxid und 40 ml Tetrahydrofuran, 37.1 g (0.17 mol) Trimethylsulfoniumiodid³³⁾ in 140 ml Dimethylsulfoxid und 22.6 g (6.1 mol) Thiomethylenketon erhält man nach der Salzsäurebehandlung des Rohproduktes 8.9 g (59%) 3,4-Hexanofuran vom Sdp. 40°C/10^{–2} Torr. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.30–1.75 (m, 8H, 4 CH₂), 2.40–2.60 (m, 4H, 2CH₂), 7.12 (s, 2H, 2-H, 5-H).

3. 12-Oxatricyclo[7.2.1.0^{2,8}]dodeca-2(8),10-dien-10,11-dicarbonsäure-dimethylester (**1a**): Zur siedenden Lösung von 23.8 g (0.175 mol) frisch destilliertem 3,4-Pentanofuran in 125 ml trockenem Toluol läßt man innerhalb von 30 min 24.8 g (0.175 mol) frisch destillierten Acetylendicarbonsäure-dimethylester in 125 ml trockenem Toluol tropfen und weitere 1.5 h bei Siedetemp. röhren. Nach Entfernen des Toluols i. Vak. kristallisieren aus Ether/Pentan 41.5 g (86%) farbloses **1a** vom Schmp. 71°C. — IR (KBr): 1710, 1695, (C=O), 1620 cm^{–1} (C=C). — UV (C₂H₅OH): λ_{max} (lg ε) = 203 sh (4.12), 233 sh (3.63), 305 nm sh (2.65). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.1–1.9 (m, 6H, 3CH₂), 1.9–2.4 (m, 2H, Allyl-H), 2.4–2.85 (m, 2H, Allyl-H), 3.81 (s, 6H, 2CH₃), 5.31 (s, 2H, 2OCH). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 28.56 (t, 2CH₂), 28.89 (t, 1CH₂), 29.18 (t, 2CH₂), 52.09 (q, 2CH₃), 90.04 (d, ¹J_{CH} = 169.5 Hz, ³J_{CH} = 8.5 Hz, 2OCH), 148.70 (s, C-2, C-8), 152.92 (s, C-10, C-11), 163.61 (s, ³J_{CH} = 4.2 Hz, 2O-C=O). — MS (70 eV): m/e = 278 (4%, M⁺), 217 (100%).

C₁₅H₁₈O₅ (278.3) Ber. C 64.74 H 6.52 Gef. C 64.60 H 6.77

4. 13-Oxatricyclo[8.2.1.0^{2,9}]trideca-2(9)-dien-11,12-dicarbonsäure-dimethylester (**1b**): Zu 1.5 g (10 mmol) 3,4-Hexanofuran in 15 ml trockenem Toluol werden bei Siedetemperatur 1.42 g (10 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester getropft. Man läßt 4 h unter Rückfluß kochen und filtriert dann mit Ether über basisches Aluminiumoxid (Akt.-Stufe I). Ausb.

2.0 g (69%) **1b** als gelbliches Öl. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.20\text{--}1.80$ (m, 8H, 4 CH_2), 2.30–2.70 (m, 4H, Allyl-H), 3.81 (s, 6H, OCH_3), 5.33 (s, 2H, OCH).

5. Synthese der Oxepine **2a** und **2b**

a) *10-Oxapentacyclo[5.5.0.0^{1,11}.0^{7,9}.0^{8,12}]dodecan-8,12-dicarbonsäure-dimethylester*: 27.0 g (97 mmol) **1a** in 900 ml trockenem Ether werden bei -18°C mit Hilfe einer wassergekühlten Quecksilberhochdrucklampe (Hanau TQ 150) bis zum $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch ermittelten, vollständigen Umsatz belichtet (ca. 12 h). Nach Entfernen des Lösungsmittels kristallisieren aus Ether/Pentan 22.0 g (82%) farbloses Oxaquadricyclan vom Schmp. 62.5°C . – IR (KBr): 3100 (Cyclopropan-H), 1725, 1695 cm^{-1} (C=O). – UV ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): Endabsorption. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.1\text{--}2.1$ (m, 10H, 5 CH_2), 3.70 (s, 6H, 2 CH_3), 4.72 (s, 2H, 2OCH). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 24.89$ (t, 2 CH_2), 29.08 (t, 2 CH_2), 31.91 (t, CH_2), 32.53 (s, C-1, C-7), 45.59 (s, C-8, C-12), 51.31 (q, 2 CH_3), 76.17 (d, 2OCH), 168.19 (s, 2O-C=O). – MS (70 eV): $m/e = 278$ (2%, M $^+$), 218 (100%, M – $\text{CH}_3\text{OH} - \text{CO}$).

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_5$ (278.3) Ber. C 64.74 H 6.52 Gef. C 64.57 H 6.43

b) *9-Oxabicyclo[5.3.2]dodeca-1(10),7,11-trien-11,12-dicarbonsäure-dimethylester* (3,6-Pentano-4,5-oxapendicarbonsäure-dimethylester) (**2a**) und *Bicyclo[5.3.0]deca-1(10),7-dien-8,10-dicarbonsäure-dimethylester* (2,4,5,6,7,8-Hexahydro-1,3-azulendifcarbonsäure-dimethylester) (**6**): 12.0 g (43 mmol) des unter a) beschriebenen Oxaquadricyclans in 120 ml trockenem Xylol werden 3 h unter Rückfluß gekocht. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der tiefviolette Rückstand in Dichlormethan über 500 g neutrales Aluminiumoxid (Akt.-Stufe III) filtriert, wobei Fraktionen zu je 200 ml entnommen werden. Die Fraktionen 3–5 mit $R_F = 0.63$ (Dichlormethan/Aluminiumoxid) bzw. $R_F = 0.54$ [Ether/Pentan (1:1)/Kieselgel] ergeben nach Einengen 2.83 g (24%) farbloses, kristallisiertes Oxepin **2a** vom Schmp. 65°C (aus Pentan). Die Fraktionen 6 und 7 enthalten 680 mg eines roten Öls, dessen Hauptkomponente durch nochmalige Säulenchromatographie an Kieselgel 60 (0.063–0.2 mm) mit Ether/Pentan (1:1) abgetrennt werden kann. Aus den Fraktionen 8–13 mit $R_F = 0.63$ (Dichlormethan/Aluminiumoxid) bzw. $R_F = 0.67$ [Ether/Pentan (1:1)/Kieselgel] gewinnt man 280 mg (2.6%) Hydroazulen in farblosen Nadeln vom Schmp. 124°C (aus Pentan).

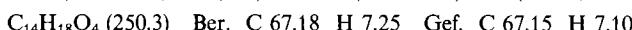
c) *Darstellung von **2a** ohne Isolierung von Zwischenprodukten*: 60.5 g rohes nach a) erhaltenes Oxaquadricyclan werden in 600 ml trockenem Xylol 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abdestillieren des Xylols i. Vak. wird mit Ether über 1.5 kg Aluminiumoxid (Akt.-Stufe II–III) filtriert. Ausb. 20.8 g (34%) **2a** als Öl, das zur Synthese von **3a** genügend rein ist ($^1\text{H-NMR}$).

2a: IR (KBr): 3060, 3035 (=C–H), 1730 (C=O), 1710 (C=O), 1630, 1610, 1580 cm^{-1} . – UV ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): λ_{\max} (lg ϵ) = 205 sh (4.07), 265 nm sh (3.48). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.5\text{--}1.2$ (m, 3H), 1.2–2.2 (m, 5H), 2.4–2.8 (m, 2H, 2 Allyl-H), 3.81 (s, 6H, 2 CH_3), 6.59 (s, leicht aufgespalten, 2H, 2OCH). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 18.29$ (t, CH_2), 30.16 (t, 2 CH_2), 30.35 (t, 2 CH_2), 52.28 (q, 2 CH_3), 126.2 (s; m, C-1, C-7), 137.32 (s; t, $^3J_{\text{CH}} = 7$ Hz, C-11, C-12), 149.77 (d, $^1J_{\text{CH}} = 193$ Hz; t, $^3J_{\text{CH}} = 7$ Hz, 2=C–H), 165.85 (s; q, $^3J_{\text{CH}} = 4$ Hz, 2O-C=O). – MS (70 eV): $m/e = 278$ (14%, M $^+$), 218 (100%, M – $\text{CH}_3\text{OH} - \text{CO}$).

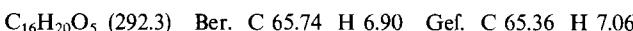
$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_5$ (278.3) Ber. C 64.74 H 6.52 Gef. C 64.35 H 6.53

6: IR: (KBr): 1700 (C=O), 1620 (C=C), 1550 cm^{-1} . – UV ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): λ_{\max} (lg ϵ) = 211 (4.26), 294 sh (4.03), 2.99 (4.05), 312 nm sh (3.85). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 1.6\text{--}1.75$ (m, 4H, 2 CH_2), 1.75–1.9 (m, 2H an C-4), 3.0–3.15 (m, 4H an C-2 und C-6), 3.47 (s, verbreitert, 2H an C-9), 3.80 (s, 6H, 2 CH_3). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz): $\delta = 27.71$ (t, 2 CH_2), 28.28 (t, 2 CH_2), 32.26 (t, CH_2), 42.28 (t, $^1J_{\text{CH}} = 130.8$ Hz, C-9), 51.09 (q, 2 CH_3),

130.52 (s; t, t, $^nJ_{\text{CH}} = 4.4$ u. 5.7 Hz, C-8, C-10), 161.23 (s; m, C-1, C-7), 165.03 (s; q, $^3J_{\text{CH}} = 3.8$ Hz, 2O—C=O). — MS (70 eV): $m/e = 250$ (60%, M $^+$), 218 (100%, M—CH₃OH).



d) *11-Oxapentacyclo[6.5.0.0^{1,12}.0^{8,10}]tridecan-9,13-dicarbonsäure-dimethylester*: 2.0 g (6.8 mmol) **1b** in 100 ml trockenem Ether werden analog zu 5a) 20 h belichtet. Anschließend engt man die Lösung ein und filtriert mit Ether über basisches Aluminiumoxid (Akt.-Stufe I). Der Ether wird im Rotationsverdampfer entfernt und das Photoprodukt aus Ether/Pentan kristallisiert. Ausb. 1.43 g (72%) farblose Kristalle vom Schmp. 82 °C. — IR (KBr): 1700 und 1728 cm⁻¹ (C=O). — UV (CH₃CN): Endabsorption. — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.25 - 1.55$ (m, 8H, 4CH₂), 1.83—2.06 (m, 4H, 2CH₂), 3.69 (s, 6H, OCH₃), 4.74 (s, 2H, OCH). — ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 20.19$ (t, 2CH₂), 25.17 (t, 2CH₂), 27.37 (t, 2CH₂), 33.61 (s, C-1, C-8), 44.21 (s, C-9, C-13), 51.53 (q, 2CH₃), 75.24 (d, C-10, C-12), 168.45 (s, O—C=O). — MS (70 eV): $m/e = 292$ (4%, M $^+$), 232 (100%).



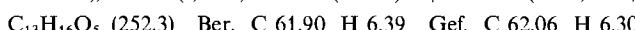
e) *10-Oxabicyclo[6.3.2]trideca-1(11),8,12-trien-12,13-dicarbonsäure-dimethylester* (3,6-Hexano-4,5-oxepindicarbonsäure-dimethylester) (**2b**): 1.06 g (3.6 mmol) des unter d) beschriebenen Oxaquadricyclans werden in 20 ml Xylol 40 min unter Rückfluß gekocht. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird das verbleibende rötliche Öl mit Ether über Aluminiumoxid (Akt.-Stufe II—III) filtriert. Ausb. 680 mg (64%) **2b** vom Schmp. 69.5—70 °C. Der Misch.-Schmp. mit einer nach Lit.⁴⁾ hergestellten Probe vom Schmp. 69 °C lag bei 70 °C.

6. Reaktionen des Oxepins **2a**

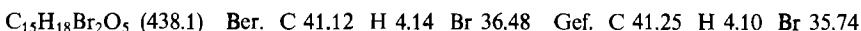
a) *mit Dicarbonyl-rhodium(I)-bis- μ -chloro-rhodium-(I)-dicarbonyl*: Nach dreitägigem Erhitzen von 139 mg **2a** mit 28 mg [Rh(CO)₂Cl]₂³³⁾ in 15 ml reinem Chloroform lag unverändertes Edukt vor (¹H-NMR, DC).

b) *nach Lemieux-Rudloff mit nachfolgender Natriumborhydrid-Reduktion zu 3,6,7,8,9,10-Hexahydro-5-hydroxy-3-oxo-1*H*-cyclonona[c]furan-4-carbonsäure-dimethylester* (**7**): 556 mg (2 mmol) **2a** in 26 ml Aceton (p.a.) werden zu einer Suspension von 0.84 g Kaliumcarbonat und 6.8 g Natrium-metaperiodat in 60 ml Wasser und 52 ml Benzol gegeben. Dann tropft man ca. 20 ml einer Lösung von 250 mg Kaliumpermanganat in 100 ml Wasser hinzu, bis ein violetter Farbton bestehen bleibt, und röhrt noch 48 h bei Raumtemp. Nach Abtrennen der Benzolphase wird die Wasserphase noch zweimal ausgeetherht. Der Rückstand der vereinigten organischen Phasen enthält nach dem Waschen mit gesätt. NaCl-Lösung und Trocknen 375 mg eines ölichen Ameisensäure-enoesters²⁾. — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.0 - 2.8$ (m, 10H, 5CH₂), 3.80 (s, 6H, CH₃), 7.25 (m, 1H, =CH—O), 8.0 (s, 1H, O—CH=O)²⁾. Signale bei $\delta = 10.23$ (s) und 12.77 (s) können nicht zugeordnet werden.

Eine Lösung dieses Rohproduktes in 15 ml trockenem Methanol wird mit 76 mg (2 mmol) Natriumborhydrid 4 h bei Raumtemp. gerührt. Man entfernt das Methanol i. Vak., versetzt mit Ether und Wasser, trocknet über Magnesiumsulfat und kristallisiert den Rückstand der organischen Phase um. Ausb. 152 mg (30%, bzw. auf **2a**) farbloses Lacton **7** vom Schmp. 113—114 °C. — IR (KBr): 3600—2200 (OH), 1750 (Lacton-C=O), 1670 u. 1645 (C=O in β -Ketoestern), 1610 cm⁻¹ (C=C in β -Ketoestern). — UV (C₂H₅OH): λ_{max} (lg ε) = 215 (4.31), 254 nm (4.22). — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.0 - 2.5$ (m, 10H, 5CH₂), 3.73 (s, 3H, CH₃), 4.85 (s, verbreitert, 2H an C-1), 12.91 (s, austauschbar, 1H, =C—OH). — ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 24.60$ (t, CH₂), 25.28 (t, CH₂), 28.60 (t, CH₂), 29.38 (t, CH₂), 32.43 (t, CH₂), 51.89 (q, CH₃) 72.27 (t, OCH₂), 93.26 (s, C-4), 123.25 (s, C-3a), 166.31 (s, C-1a), 171.44 (s, Ester-C=O), 173.46 (Lacton-C=O), 178.72 (s, C-5). — MS (70 eV): $m/e = 252$ (77%, M $^+$), 169 (100%).



c) mit Brom zu 1,7-Dibrom-9-oxatricyclo[5.3.2.0^{8,10}]dodec-11-en-11,12-dicarbonsäure-dimethylester (**3a**): Zu 8.0 g (28.8 mmol) **2a** in 40 ml an basischem Aluminiumoxid gereinigtem Dichlormethan werden bei -10°C 1.48 ml (28.8 mmol) Brom in 40 ml gereinigtem Dichlormethan getropft. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. werden die abgeschiedenen Kristalle mit trockenem Methanol gewaschen. Ausb. 6.3 g (52%) Dibromid **3a** vom Schmp. 210°C (Zers.). Umkristallisieren aus Essigester/Methanol erhöht den Schmp. nicht. — IR (KBr): 3025 (OC—H), 1735 (C=O), 1620 cm^{-1} (C=C). — UV (CH₃CN): λ_{\max} (lg ε) = 215 nm (4.14). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.8–2.17 (m, 6H, 3CH₂), 2.17–2.6 (m, 2H, 2H—C—H), 2.77–3.2 (m, 2H, 2H—C—H), 3.83 (s, 6H, 2CH₃), 3.86 (s, 2H, 2O—CH). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 22.26 (t, C-4), 30.42 (t, C-3, C-5), 43.93 (t, C-2, C-6), 52.48 (q, 2CH₃), 62.13 (s, C-1, C-7), 66.87 (d, 2CH—O), 134.69 (s, C-11, C-12), 165.14 (s, 2C=O). — MS (70 eV): *m/e* = 405 (1%, M — CH₃O), 217 (100%).



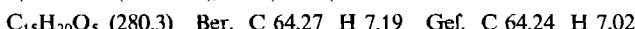
7. Abwandlungen der Dibromide **3a** und **3b**

a) 9-Oxatricyclo[5.3.2.0^{8,10}]dodec-11-en-11,12-dicarbonsäure-dimethylester (**3c**): 2.00 g (4.56 mmol) Dibromid **3a** in 50 ml trockenem Benzol werden mit 3.00 ml (11.1 mmol) frisch bereitetem Tri-*n*-butylzinnhydrid³⁶⁾ versetzt und 21 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Entfernung des Benzols i. Vak. kristallisiert aus Pentan 1.05 g **3c** in farblosen Nadeln. Die Mutterlauge wird eingeelegt und an 200 g neutralem Aluminiumoxid (Akt.-Stufe IV) chromatographiert. 500 ml Dichlormethan/Pentan (1:1) eluieren zunächst Tri-*n*-butylzinnbromid, danach werden mit Dichlormethan weitere 0.17 g kristallisiertes **3c** gewonnen. Gesamtausb. 1.22 g (95%) vom Schmp. 92°C (aus Ether/Pentan). — IR (KBr): 1735 (C=O), 1710 (C=O), 1635 cm^{-1} (C=C). — UV (C₂H₅OH): λ_{\max} (lg ε) = 223 nm (3.72). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.8–2.4 (m, 10H, 5CH₂), 3.2–3.27 (m, 2H, 2CH—O), 3.27–3.47 (m, 2H, 1-H, 7-H), 3.75 (s, 6H, 2CH₃).

Kern-Overhauser-Effekt (CCl₄):

Einstrahlung bei	3.70 ppm	Integral der Signale bci		Intensitäts- zunahme von 8-H, 10-H
		3.10–3.30 ppm	3.00–3.10 ppm	
—	73 mm	24 mm	22 mm	—
1.4 ppm	73 mm	24 mm	28 mm	27%
2.1 ppm	73 mm	23 mm	22 mm	—

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ = 23.34 (t, C-4), 28.12 (t, 2CH₂), 29.92 (t, 2CH₂), 36.21 (d, C-1, C-7), 52.13 (q, 2CH₃), 56.26 (d, 2CH—O), 135.02 (s, C-10, C-11), 167.92 (s, 2C=O). — MS (70 eV): *m/e* = 280 (8%, M⁺), 248 (100%).



b) 10-Oxatricyclo[6.3.2.0^{8,11}]tridec-12-en-12,13-dicarbonsäure-diethylester (**3d**): 520 mg (1.08 mmol) Dibromid **3b**²⁾ in 20 ml trockenem Benzol werden 29 h mit 0.65 ml (2.4 mmol) frisch bereitetem Tri-*n*-butylzinnhydrid³⁶⁾ unter Stickstoff bei Raumtemp. gerührt. Nach Einengen wird an 200 g neutralem Aluminiumoxid (Akt.-Stufe III) chromatographiert. Man eluiert zunächst mit Petrolether (30–60°C)/Dichlormethan (1:1) Tri-*n*-butylzinnbromid und anschließend mit Dichlormethan **3d**. Ausb. 324 mg (93%) **3d** als farbloses Öl. — IR (Film): 1720 (C=O), 1640 cm^{-1} (C=C). — UV (C₂H₅OH): λ_{\max} (lg ε) = 222 nm (3.75). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.0–1.9 (m, 10H, 5CH₂), darin bei 1.28 (t, *J* = 7 Hz, 6H, 2CH₃), 1.9–2.5 (m, 2H), 3.15–3.25 (m, 2H, 2CH—O), 3.25–3.45 (m, 2H, 1-H, 8-H), 4.19 (q, *J* = 7 Hz, 4H, 2OCH₂). — ¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ = 14.02 (q, 2CH₃), 20.47 (t, 2CH₂),

26.08 (t, 2CH₂), 28.17 (t, 2CH₂), 36.80 (d, ¹J_{CH} = 135 Hz, C-1, C-8), 57.51 (d, ¹J_{CH} = 176.6 Hz, 2CH—O), 61.03 (t, 2OCH₂), 135.16 (s, C-12, C-13), 167.48 (s, 2C=O). — MS (70 eV): m/e = 322 (6%, M⁺), 233 (100%).

C₁₈H₂₆O₅ (322.4) Ber. C 67.06 H 8.13 Gef. C 66.84 H 7.98

c) *10-Oxobicyclo[5.2.2]undec-8-en-8,9-dicarbonsäure-dimethylester* (**4**): 200 mg (0.71 mmol) **3c** in 20 ml trockenem Ether werden mit 0.5 ml Bortrifluorid-etherat versetzt. Der Kolben wird mit trockenem Stickstoff gespült und 48 h verschlossen stehengelassen. Danach wird die Lösung zweimal mit verd. Kaliumcarbonatlösung und mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Durch Chromatographie an 150 g Kieselgel mit Ether lässt sich eine polare Verunreinigung abtrennen. Die Fraktionen mit R_F = 0.68 (Ether/Kieselgel) werden vereinigt und ergeben nach Einengen 115 mg (58%) **4** als farbloses Öl, das kapillarchromatographisch einheitlich ist. — IR (Film): 1720 (C=O), 1650 cm⁻¹ (C=C). — UV (C₂H₅OH): λ_{max} (lg ε) = 214 nm (3.86). — ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 1.1–1.7 (m, 6H, 3 CH₂), 1.75–1.9 (m, 2H, 2H, an C-6)³⁷, 1.95–2.15 (m, 2H, 2H an C-2), 2.45–2.65 (AB-Teil eines „ABX“-Systems mit J_{gem} = 17 Hz, J_{vic} = 6 Hz und J_{vic} = 3 Hz, 2H, 2H an C-11), 3.20–3.31 (m, 1H, 7-H), 3.36 (dd, J₁ = 7 Hz, J₂ = 3 Hz, 1H, 1-H), 3.80 (3H, CH₃), 3.85 (s, 3H, CH₃). — ¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ = 23.00 (t, CH₂), 23.53 (t, CH₂), 25.66 (t, CH₂), 29.67 (t, CH₂), 31.33 (t, CH₂), 34.34 (d, C-7), 43.38 (t, CH₂), 47.79 (d, C-1), 52.41 (q, CH₃), 52.45 (q, CH₃), 135.34 (s, =C—), 141.08 (s, =C—), 166.81 (s, O—C=O), 168.32 (s, O—C=O), 212.18 (s, C=O). — MS (70 eV): m/e = 280 (35%, M⁺), 220 (100%, M — CH₃OH — CO).

C₁₅H₂₀O₅ (280.3) Ber. C 64.27 H 7.19 Gef. C 64.11 H 7.27

d) *Bicyclo[5.2.2]undeca-8,10-dien-8,9-dicarbonsäure-dimethylester* (*6,9-Dihydro[5]paracyclophan-7,8-dicarbonsäure-dimethylester*) (**5**): 1.20 g (3 mmol) Wolfram(VI)-chlorid³⁸⁾ werden mit 50 ml Tetrahydrofuran bedeckt und bei -78°C tropfenweise mit 3.7 ml (6 mmol) einer 1.6 N Lösung von n-Butyllithium in Hexan versetzt. Nachdem die Lösung Raumtemp. erreicht hat, werden 280 mg (1 mmol) **3c** in 3 ml Tetrahydrofuran zugegeben und die tiefgrüne Lösung 15 h bei Raumtemp. gerührt. Durch Aufziehen dieser Lösung auf 20 g neutrales Aluminiumoxid (Akt.-Stufe IV) und Filtration über weitere 200 g Aluminiumoxid mit Dichlormethan/Pentan (1:1) erhält man **5** als farbloses Öl, das aus wenig Pentan bei -30°C in langen Nadeln vom Schmp. 33–34°C kristallisiert. Ausb. 233 mg (88%) **5**. **5** kann auch durch 40 min. Kochen von **3c** mit Diazomalonsäure-dimethylester (Molverhältnis 1:3) in Gegenwart von Rhodium(II)-acetat²⁶⁾ erhalten werden. Danach zeigt ein Kapillargaschromatogramm vollständigen Umsatz zu **5** an (Retentionszeiten: **3c** = 23.37 min; **5** = 20.36 min). — IR (KBr): 3020 (=C—H), 1730 (C=O), 1710 (C=O), 1630 cm⁻¹ (C=C). — UV (C₂H₅OH): λ_{max} (lg ε) = 213 (3.63), 238 nm (sh, 3.44). — ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 1.4–1.8 (m, 8H), 1.9–2.1 (m, 2H, 2H—C—H), 3.3–3.4 (m, 2H, 1-H, 7-H), 3.79 (s, 6H, 2CH₃), 5.78 (m, 2H, 2 = C—H). — ¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ = 21.40 (t, 1CH₂), 29.06 (t, 2CH₂), 30.75 (t, 2CH₂), 36.60 (d, C-1, C-7), 52.02 (q, 2OCH₃), 128.67 (d, C-10, C-11), 138.22 (s, C-8, C-9), 168.30 (s, 2C=O). — MS (70 eV): m/e = 264 (2%, M⁺), 163 (100%).

¹⁾ X. Mitteil.: W. Tochtermann, U. Vagt und G. Snatzke, Chem. Ber. **118**, 1996 (1985).

²⁾ W. Tochtermann und P. Rösner, Chem. Ber. **114**, 3725 (1981); P. Rösner, Ch. Wolff und W. Tochtermann, ebenda **115**, 1162 (1982).

³⁾ W. Tochtermann und M. Haase, Chem. Ber. **117**, 2293 (1984).

⁴⁾ J. Liebe, Ch. Wolff und W. Tochtermann, Tetrahedron Lett. **23**, 171 (1982); C. Krieger, J. Liebe und W. Tochtermann, ebenda **24**, 707 (1984); J. Liebe, Dissertation, Univ. Kiel 1984.

- ⁵⁾ *H. Prinzbach*, Pure Appl. Chem. **16**, 17 (1968); *W. Eberbach, M. Perroud-Argüelles, H. Achenbach, E. Druckrey und H. Prinzbach*, Helv. Chim. Acta **54**, 2579 (1971), und dort zitierte Literatur.
- ⁶⁾ Zum Mechanismus siehe auch: *R. Huisgen*, Angew. Chem. **92**, 979 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 947 (1980).
- ⁷⁾ *A. Greenberg und J. F. Lieberman*, Strained Organic Molecules, Academic Press, New York 1978.
- ⁸⁾ Ausgewählte weitere Systeme mit zwei Brückenkopf-Doppelbindungen: ^{8a)} *E. Vogel und H. Günther*, Angew. Chem. **79**, 429 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 385 (1967). – ^{8b)} *E. Vogel, W. Wiedemann, H. D. Roth, J. Eimer und H. Günther*, Liebigs Ann. Chem. **759**, 1 (1972). – ^{8c)} *Y. Tobe, T. Kishimura, K. Kakiuchi und Y. Odaira*, J. Org. Chem. **48**, 551 (1983); *Y. Tobe, Y. Fukuda, K. Kakiuchi und Y. Odaira*, ebenda **49**, 2012 (1984). – ^{8d)} *Y. Fujise, Y. Mazaki, T. Shiokawa und S. Ito*, Tetrahedron Lett. **25**, 3611 (1984), und die in diesen Arbeiten zitierte Literatur.
- ⁹⁾ *H. Prinzbach und P. Vogel*, Helv. Chim. Acta **52**, 396 (1969).
- ¹⁰⁾ *S. M. Rosenfeld und K. A. Choe* in Cyclophanes (*P. M. Keehn und S. M. Rosenfeld*, Ed.), Vol. I, S. 311ff., Academic Press, New York 1983.
- ¹¹⁾ Inzwischen konnten auch [7]Paracyclophane analog gewonnen werden: *W. Tochtermann und J. Hunger*, unveröffentlicht.
- ¹²⁾ *J. W. van Straten, I. J. Landheer, W. H. de Wolf und F. Bickelhaupt*, Tetrahedron Lett. **1975**, 4499; Dissertationen *J. W. van Straten* und *L. A. M. Turkenburg*, Freie Universität Amsterdam 1978 und 1982. Herrn Prof. Dr. *F. Bickelhaupt* möchten wir für die Überlassung dieser Arbeiten herzlich danken.
- ¹³⁾ *M. Jones jr.*, Privatmitteilung, zitiert in Lit.⁷⁾ und zwar S. 156.
- ¹⁴⁾ ^{14a)} *K.-L. Noble, H. Hopf, M. Jones jr. und S. L. Kammla*, Angew. Chem. **90**, 629 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 602 (1978). – ^{14b)} *K. L. Noble, H. Hopf und L. Ernst*, Chem. Ber. **117**, 455 (1984).
- ¹⁵⁾ Aus der Dissertation *J. L. Jessen*, Univ. Kiel 1984, und der Diplomarbeit *G. Schröder*, Univ. Kiel 1984.
- ¹⁶⁾ *M. E. Garst und T. A. Spencer*, J. Am. Chem. Soc. **95**, 250 (1973).
- ¹⁷⁾ *E. J. Corey und M. Chaykovsky*, J. Am. Chem. Soc. **87**, 1353 (1965).
- ¹⁸⁾ Der Cyclooctanon-Weg ist auch deswegen aktuell geworden, weil der für den Cyclooctin-Weg benötigte 3,4-Furanidicarbonsäure-diethylester ab 1984 nicht mehr im Handel erhältlich ist.
- ¹⁹⁾ Unveröffentlichte Ergebnisse der Diplomarbeit *A. Pahl*, Univ. Kiel 1984.
- ²⁰⁾ Über die bei unseren synthetischen Arbeiten erhaltenen Ergebnisse zur Substituentenabhängigkeit der Prinzbach-Reaktionsfolge werden wir gesondert berichten. S. dazu *H. Glombik*, Dissertation, Univ. Kiel 1983, und *U. Vagt*, Dissertation, Univ. Kiel 1984.
- ²¹⁾ *R. W. Ashworth und G. A. Berchtold*, Tetrahedron Lett. **1977**, 343.
- ²²⁾ Natürlich vorkommende Diterpenoide mit Cyclonona[*c*]furanon-Gerüst: *J. Finer, J. Clardy, W. Fenical, L. Minale, R. Riccio, J. Battaille, M. Kirkup und R. E. Moore*, J. Org. Chem. **44**, 2044 (1979).
- ²³⁾ Übersicht: *H. G. Kuivila*, Acc. Chem. Res. **1**, 289 (1968). Enthalogenierung von Brückenkopfbromiden: *T. Y. Luh und L. M. Stock*, J. Org. Chem. **42**, 2790 (1977).
- ²⁴⁾ *G. Dittus* in Methoden der organischen Chemie (*Houben-Weyl-Müller*), Bd. VI/3, S. 367, Thieme Stuttgart 1965.
- ²⁵⁾ *K. B. Sharpless, M. A. Umbreit, M. T. Nieh und T. C. Flood*, J. Am. Chem. Soc. **94**, 6538 (1972).
- ²⁶⁾ *M. G. Martin und B. Ganem*, Tetrahedron Lett. **25**, 251 (1984).
- ²⁷⁾ *R. C. Cookson, J. Dance und M. Godfrey*, Tetrahedron **24**, 1529 (1968).
- ²⁸⁾ *J. Sauer*, Angew. Chem. **78**, 233 (1966); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **5**, 211 (1966); *H. Wollweber*, Diels-Alder-Reaktion, S. 52, Thieme Stuttgart 1972.
- ²⁹⁾ *P. G. Gassman, T. F. Bailey und R. C. Hoye*, J. Org. Chem. **45**, 2923 (1980); *P. G. Gassman und R. C. Hoye*, J. Am. Chem. Soc. **103**, 215, 2496 (1981), und dort zitierte Literatur.
- ³⁰⁾ *L. A. Paquette, S. V. Ley, S. G. Traynor, J. T. Martin und J. M. Geckle*, J. Am. Chem. Soc. **98**, 8162 (1976).
- ³¹⁾ *Y. Sakai, S. Toyotani, M. Ohtani, M. Matsumoto, Y. Tobe und Y. Odaira*, Bull. Chem. Soc. Jpn. **54**, 1474 (1981).
- ³²⁾ *R. L. Snowden*, Helv. Chim. Acta **66**, 1031 (1983).
- ³³⁾ Handelsprodukt der Fa. Ventron GmbH, D-7500 Karlsruhe.
- ³⁴⁾ *R. E. Ireland und J. A. Marshall*, J. Org. Chem. **27**, 1615 (1962).

- ³⁵⁾ V. Prelog, L. Ruzicka und O. Metzler, Helv. Chim. Acta **30**, 1883 (1947).
- ³⁶⁾ H. G. Kuivila und O. F. Beumel, J. Am. Chem. Soc. **83**, 1246 (1961).
- ³⁷⁾ Diese Zuordnung ist durch selektive Entkopplung von 7-H gesichert.
- ³⁸⁾ Handelsprodukt (Reinheitsgrad 99.9%) der Fa. EGA-Chemie, D-7924 Steinheim.
- ³⁹⁾ Ergänzung bei der Korrektur (11.5.1985): Neuerdings konnten Bickelhaupt, Tobe und Mitarbb. [5]Paracyclophan durch Belichtung von 1,4-Pentamethylen-Dewarbenzol bei -60°C in 6–7proz. Ausb. erhalten und eindeutig charakterisieren. [5]Paracyclophan zersetzt sich bei Raumtemp., was auch die hier erwähnten negativen Befunde erklärt [L. W. Jenneskens, F. J. J. de Kanter, P. A. Kraakman, L. A. M. Turkenburg, W. E. Koolhaas, W. H. de Wolf, F. Bickelhaupt, Y. Tobe, K. Kakiuchi und Y. Odaira, J. Am. Chem. Soc., im Druck]. Bickelhaupt und Mitarbb. synthetisierten in Anlehnung an unseren Weg ein Siladioxa-Derivat von **2a** (**2a**, $\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_2$ statt $(\text{CH}_2)_5$). Diese Ansaverbindung lieferte zwar noch ein **3a** entsprechendes Dibromid, jedoch versagte auch hier bislang die McMurry-Reaktion zum heteroüberbrückten [5]Paracyclophan [L. W. Jenneskens, G. B. M. Kostermans, H. J. ten Brink, W. H. de Wolf und F. Bickelhaupt, eingereicht bei J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1]. Herrn Prof. Dr. F. Bickelhaupt danken wir herzlich für die Mitteilung dieser Resultate vor der Publikation.

[295/84]