

Epoxidation des Barrelens: Darstellung und Eigenschaften von Oxahomobarrelenen

Christian Weitmeyer, Thomas Preuß und Armin de Meijere*

Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg,
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

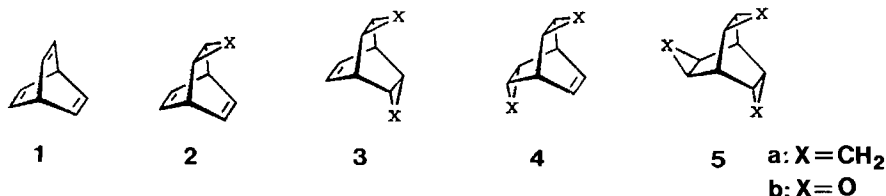
Eingegangen am 27. November 1984

In einer nur vierstufigen Synthese ist Barrelen (**1**) im Maßstab von 1–2 g rasch zugänglich. Bei der Epoxidation von **1** mit KHCO_3 -gepufferter *m*-Chlorperbenzoesäure werden das Mono- (**2b**), die *endo,exo*- und *exo,exo*-Isomeren Bis- (**3b** bzw. **4b**) sowie das Trisepoxid **5b** erhalten. In Gegenwart von Säurespuren lagert sich **2b** sehr leicht in Cycloheptatrien-7-carbaldehyd (**15**), **5b** leicht in 4,7,11-Trioxatrishomocuban (**16**) um. Unter basischen und neutralen Bedingungen ist **5b** gegen alle möglichen Nucleophile stabil, lediglich durch Reduktion mit solvatisierten Elektronen lassen sich alle drei Epoxidringe öffnen. *endo,exo*-Dioxadihydrobishomobarrelen **20** und Oxatrishomobarrelen **23** werden dagegen von Lithiumiodid/Dinatriumhydrogenphosphat an den Oxiranringen glatt angegriffen.

Epoxidation of Barrelene: Preparation and Properties of Oxahomobarrelenes

A four-step synthesis makes barrelene (**1**) readily accessible on a 1–2 g scale. Upon epoxidation with KHCO_3 -buffered *m*-chloroperbenzoic acid **1** yields the mono- (**2b**), both the *endo,exo*- and *exo,exo*-isomeric bis- (**3b** and **4b**) as well as the trisepoxide **5b**. In the presence of traces of acid **2b** very rapidly rearranges to cycloheptatriene-7-carbaldehyde (**15**), **5b** undergoes a facile acid-catalyzed rearrangement to 4,7,11-trioxatrishomocubane (**16**). Under basic and neutral conditions **5b** is stable towards virtually any nucleophile, its three epoxide rings can only be opened under reductive conditions with solvated electrons. On the other hand, *endo,exo*-dioxadihydrobishomobarrelen **20** and oxatrishomobarrelen **23** are readily attacked at the oxirane rings by lithium iodide/disodium hydrogen phosphate.

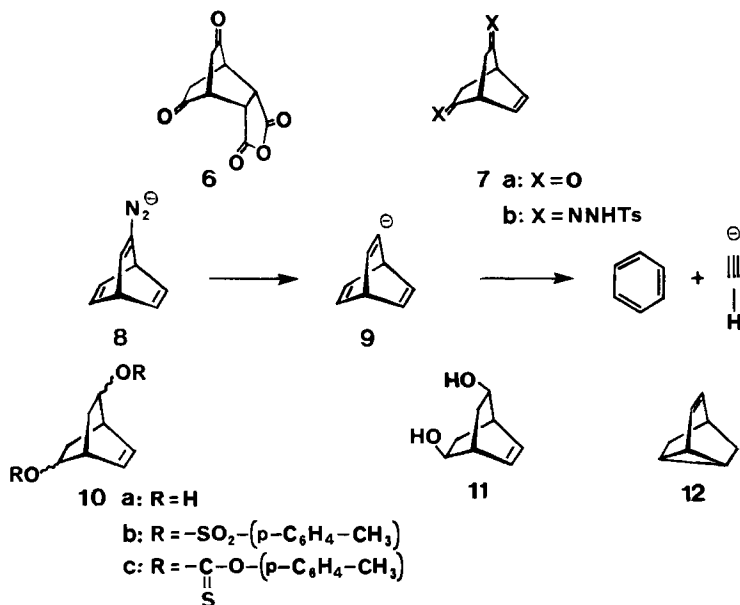
Die σ -Homologen **2a**–**5a** des Barrelens (**1**), die bei der Cyclopropanierung von **1** bzw. **2a** erhalten werden¹⁾, besitzen eine Reihe von ungewöhnlichen Eigenschaften. Thermisch, photochemisch und katalytisch induzierte Umlagerungen führen zu weiteren interessanten Kohlenwasserstoff-Polycyclen²⁾; die anellierten Cyclopropanringe steigern die Brückenkopf-Reaktivitäten um ein Vielfaches durch effiziente Stabilisierung intermediärer Radikale³⁾ bzw. Carbenium-Ionen⁴⁾. Um die Auswirkung anellierter Oxiranringe auf die chemischen und spektroskopischen



Eigenschaften des Bicyclo[2.2.2]octan-Systems untersuchen zu können, haben wir einen Zugang zu den Oxahomobarrelenen **2b–5b** durch Epoxidation von Barrelen (**1**) gesucht⁷⁾.

Eine alternative Synthese des Barreleins

Bicyclo[2.2.2]octatrien (Barrelen) (**1**) läßt sich nach *Zimmerman et al.*⁶⁾ über eine zehnstufige Reaktionsfolge darstellen. Eine nur vierstufige Sequenz erschien uns möglich ausgehend von dem bekannten Diels-Alder-Addukt **6** aus Maleinsäureanhydrid und Hydrochinon⁷⁾; **6** entsteht zwar nur mit 4% Ausbeute, doch sind die Ausgangsmaterialien billig und problemlos in großen Mengen einsetzbar. Die Ausbeute bei der oxidativen Bisdecarboxylierung von **6** mit Bleitetraacetat zu **7a**, die bisher nur mit 7–10% erreicht wurde⁸⁾, ließ sich durch Modifizierung der Bedingungen auf 23% steigern.



Eine der ins Auge fallenden Möglichkeiten zur Umwandlung von **7a** in **1**, die Umsetzung des Bis(tosylhydrazons) **7b** mit Methyllithium⁹⁾, ergab mit rund 50prozent. Ausbeute ein flüchtiges Produktgemisch, das zu 90–95% aus Benzol bestand. Vermutlich verläuft die Fragmentierung von **7b** auf der ersten Stufe unter Ausbildung einer Doppelbindung glatt, doch erleidet offensichtlich das auf der zweiten Stufe über das Diazenyl-Anion **8** entstehende 2-Barrelenyl-Anion außerordentlich leicht¹⁰⁾ eine Retro-Diels-Alder-Reaktion ([4 + 2]-Cycloreversion) zu Benzol und Acetylid-Ion.

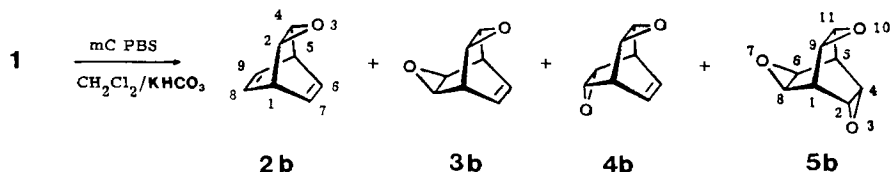
Daraufhin wurde **7a** mit LiAlH_4 zum Gemisch diastereomerer Diole **10a** reduziert. Ein Diastereomeres, dessen $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Daten für die C_2 -symmetrische Konfiguration **11** sprechen, konnte rein ausgefällt werden. Versuche zur Dehydratisierung des Diols **10a** mit Kaliumhydrogensulfat¹¹⁾ lieferten neben

rund 20% Benzol mehrere nicht identifizierte Kohlenwasserstoffe. Bei der Behandlung von **10a** mit Methyltriphenoxyphosphoniumiodid in HMPT¹²⁾ entstand mit guter Ausbeute lediglich Tricyclo[3.2.1.0^{2,7}]oct-3-en (**12**)¹³⁾. Auch bei der versuchten Dehydrosylierung des Ditosylats **10b** mit Kalium-*tert*-butylat in DMSO entstand kein Barrelen (**1**), sondern nur Benzol.

Dagegen läßt sich aus dem Diol **10a** über eine modifizierte Tschugajeff-Reaktion¹⁴⁾, d. h. durch Thermolyse des mit 98proz. Ausbeute aus **10a** erhältlichen Thiokohlensäureesters **10c**, neben Benzol Barrelen (**1**) mit 13proz. Ausbeute isolieren. Diese Methode ist für kleinere Proben **1** (1–2 g) wegen des geringen Zeitbedarfs eine brauchbare Alternative¹⁵⁾ zu der von Zimmerman⁶⁾. Für größere Mengen (10–50 g) ist jedoch die zehnstufige Synthese⁶⁾ in der Modifizierung von Schröder mit einer Cope-Eliminierung in der letzten Stufe¹⁶⁾ vorzuziehen.

Darstellung der Oxahomobarrelene

Die Behandlung von **1** mit einem Überschuß *m*-Chlorperbenzoesäure in Methylenchlorid in Gegenwart von Kaliumhydrogencarbonat ergab ein 15:85-Gemisch von zwei Produkten, die durch präparative Gaschromatographie rein isoliert werden konnten. Nach Ausweis ihrer ¹H-NMR-Spektren (s. Exp. Teil) handelte es sich um *exo,exo*-3,7-Dioxatetracyclo[3.3.2.0^{2,4}.0^{6,8}]dec-9-en (**4b**) und *endo,exo,syn*-3,7,10-Trioxapentacyclo[3.3.3.0^{2,4}.0^{6,8}.0^{9,11}]undecan (**5b**). Aus sterischen Gründen kann offenbar **4b** wie das auch bereits beim *exo,exo*-Bishomobarrelen **4a** beobachtet wurde¹⁾, nicht weiterreagieren zu einem Trishomologen.



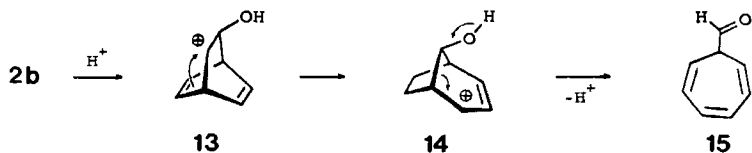
Das zu **5b** weiteroxidierbare *endo,exo*-Bishomobarrelen **3b** konnte mit weniger Epoxidationsmittel ebenfalls erhalten werden. Sein ¹H-NMR-Spektrum (s. Exp. Teil) unterscheidet sich deutlich von dem des Isomeren **4b** und beweist eindeutig seine Konfiguration. Im Gegensatz zu **4b** läßt sich **3b** gaschromatographisch nur unter teilweiser Zersetzung und daher mit großen Verlusten isolieren, es weist zudem bei der säulenchromatographischen Reinigung des Rohprodukts fast den gleichen *R_F*-Wert auf wie **5b**. Eine selektive Oxidation von **1** nur zu den Bisepoxiden **3b/4b** gelang nicht.

Das 3-Oxatricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nona-6,8-dien (**2b**)¹⁷⁾ (3-Oxamonohomobarrelen) konnte mit einem Unterschuß *m*-CPBS bei 0 °C nur dann gewonnen werden, wenn alle dabei verwendeten Glasgeräte vorher mit konz. Ammoniak säurefrei gewaschen wurden. Das wachsartige **2b**, das so mit bis zu 60proz. Ausbeute erhalten wird, läßt sich durch Sublimation reinigen, zersetzt sich jedoch schon bei kurzem Stehenlassen an der Luft zu **15**. Seine Konstitution wird jedoch durch das ¹H-NMR-Spektrum (s. Exp. Teil) zweifelsfrei belegt. Erwartungsgemäß bewirkt der Abschirmungseffekt durch die diamagnetische Anisotropie des Oxiranrings^{5b,18)}

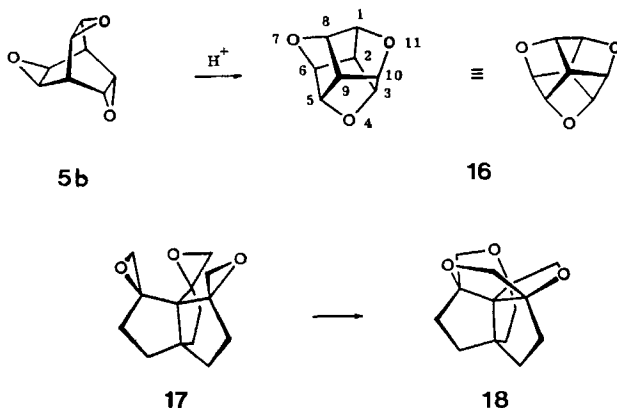
eine Verschiebung der Absorption der beiden olefinischen Protonen 6(7)-H um ≈ 0.5 ppm zu höherem Feld.

Säurekatalysierte Umlagerungen von **2b** und **5b**

Schwierigkeiten bei der Reinigung des Barrelenmonoepoxids (**2b**) deuteten bereits auf eine extreme Säureempfindlichkeit hin. Achtet man bei der Aufarbeitung nicht sorgfältigst auf Ausschluß von Säurespuren, so bildet sich aus **2b** Cycloheptatrien-7-carbaldehyd (**15**), wie ein Vergleich der spektroskopischen Daten mit denen authentischen Materials beweist¹⁹⁾. Mechanistisch läßt sich diese Isomerisierung in Analogie zu literaturbekannten Beispielen²⁰⁾ so deuten, daß zunächst der Oxiranring säurekatalysiert zu **13** geöffnet wird; **13** lagert sich in das allylstabilisierte Bicyclo[3.2.1]octyl-Kation **14** um, aus dem durch erneute Bindungs-umgruppierung **15** entsteht.



Obwohl die Bisepoxide **3b**, **4b** und das Trisepoxid **5b** weit weniger empfindlich sind als **2b**, gehen sie säurekatalysierte Umlagerungen ein. Dabei ist diejenige von **5b** aufgrund ihrer ungewöhnlichen Topologie besonders interessant. In Gegenwart von Bortrifluorid-Etherat lagert sich **5b** bereits bei -20°C rasch und vollständig in 4,7,11-Trioxapentacyclo[6.3.0.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}]undecan (**16**) um, ein 4,7,11-Trioxa-analogon des D_3 -Trishomocubans²¹⁾, dessen Konstitution durch sein ^1H -NMR-Spektrum mit nur zwei Signalen bei $\delta = 4.71$ (q, 6H) und 2.40 (m, 2H) eindeutig bewiesen wird. Aus dem C_{3h} -symmetrischen **5b** entsteht so ein Vertreter der nach Nakazaki²²⁾ als gyrochiral bezeichneten Moleküle der Punktgruppe D_3 . Wegen der extrem kugelißen Gestalt zeigt das aus lauter Tetrahydrofuran-Einheiten bestehende **16** im Gaschromatogramm nur eine etwa halb so große Retentionszeit



wie sein Isomeres **5b**. Aus dem gleichen Grund kondensiert die Substanz bei der präparativ gaschromatographischen Trennung nur schlecht und sublimiert leicht bei der Schmelzpunktsbestimmung. Das IR-Spektrum des Triepoxids **5b** ist entsprechend seiner Zugehörigkeit zur Punktgruppe C_{3h} sehr bandenarm, dasjenige des Trioxatrishomocubans **16** weist dagegen entsprechend den Auswahlregeln der Punktgruppe D_3 einige Banden mehr auf.

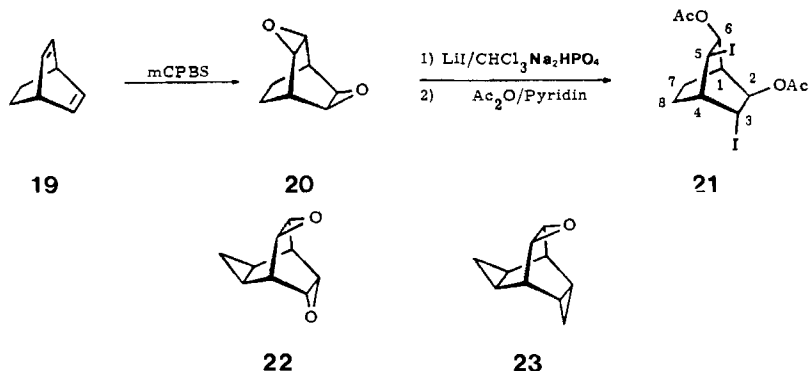
Bisher scheiterten alle Versuche, optisch aktives **16** durch asymmetrische Induktion mit optisch aktiven Säuren zu erhalten²³⁾. In der Topologie und der Leichtigkeit ist diese Umlagerung von **5b** analog derjenigen des Triepoxids **17** zu **18**, die von Simmons III²⁴⁾ eingehend untersucht wurde.

Versuche zur nucleophilen Epoxid-Ringöffnung am Trioxatrishomobarrelen (**5b**) und verwandten Verbindungen

Wie Prinzbach und Mitarbeiter eindrucksvoll zeigten²⁵⁾, können aus *cis*-Benzoltrioxid eine ganze Reihe polyfunktioneller, teils biologisch relevanter Cyclohexanderivate gewonnen werden. Durch Öffnung aller drei Epoxidringe in **5b** mit Nucleophilen könnten neuartige, hochsubstituierte Bicyclo[2.2.2]octane zugänglich sein.

Es zeigte sich jedoch, daß **5b** unter basischen und neutralen Bedingungen selbst gegen sehr gute Nucleophile vollkommen stabil ist. Es reagierte nicht mit NaN_3/MeOH ²⁶⁾, KSCN/MeOH ²⁷⁾, $\text{NaOH}/\text{Dioxan}/100^\circ\text{C}$ ²⁸⁾, wäßrigem Ammoniak²⁹⁾ und Thiobenzylalkohol/ $\text{MeOH}/\text{NaOMe}/60^\circ\text{C}$ ³⁰⁾, ja nicht einmal mit Lithiumiodid/ Na_2HPO_4 in Chloroform, das gewöhnliche Epoxide sehr leicht öffnet³¹⁾.

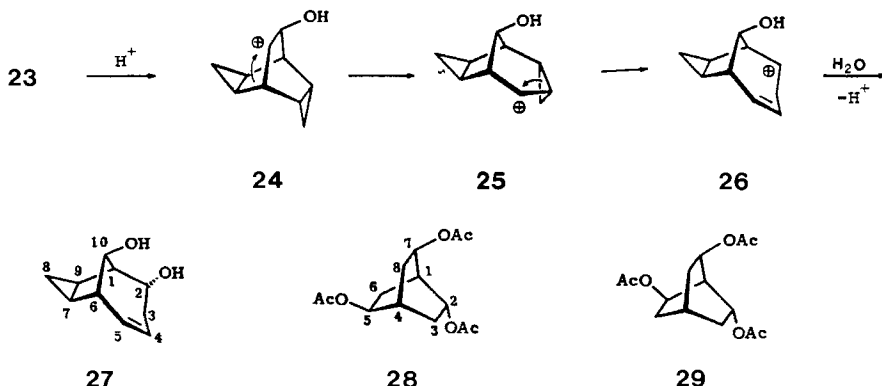
Um dieses unerwartete Verhalten von **5b** zu ergründen, wurden einige strukturell verwandte Epoxide mit $\text{LiI}/\text{Na}_2\text{HPO}_4$ umgesetzt. *endo,exo*-3,7-Dioxatetracyclo[3.3.2.0^{2,4}.0^{6,8}]decan (**20**), das durch erschöpfende Epoxidation von Bicyclo[2.2.2]octa-2,5-dien (**19**) zugänglich ist, reagierte unter diesen Bedingungen zu einem neuen Produkt, das wegen der bekannten Cyclisierungsneigung von β -Hydroxyiodiden umgehend mit Acetanhydrid/Pyridin acetyliert wurde. Dem so erhaltenen kristallinen Acetat kam nach der Elementaranalyse und dem ^1H -NMR-Spektrum die Konstitution eines doppelt ringgeöffneten Substitutionsprodukts zu, und zwar des *endo*-2,*exo*-6-Diacetoxy-*exo*-3-*endo*-5-diiodbicyclo[2.2.2]octans (**21**);



denn die beiden Brückenkopfprotonen geben zwei Signale bei $\delta = 2.38$ und 2.17 , während das zweite denkbare Isomere nur ein Signal für $1(4)\text{-H}$ haben sollte. Bemerkenswert sind die voneinander verschiedenen vicinalen Kopplungskonstanten $^3J_{2\text{-H},3\text{-H}} = 3.3$ und $^3J_{5\text{-H},6\text{-H}} = 5.7$ Hz in den substituierten Brücken; aufgrund sterischer Wechselwirkungen der voluminösen Substituenten 2-OAc und 5-I ist das Bicyclo[2.2.2]octangerüst in **21** offensichtlich leicht verzerrt.

Nach dem Befund an **20** wäre eine analoge Umsetzung des *endo,exo,syn*-3,7-Dioxapentacyclo[3.3.3.0^{2,4}.0^{6,8}.0^{9,11}]undecans (**22**), bei dem die sterischen Effekte der dritten Oxiraneinheit in **5b** durch einen carbocyclischen Dreiring simuliert werden, besonders aufschlußreich gewesen. Leider läßt sich **22** aus Gründen ungünstiger Regio- und Stereoselektivität bei der Epoxidation des Monohomobarrelens^{5b,17)} nur mit sehr geringen Ausbeuten isolieren. Daher wurde als weiteres Modellsystem nur das besser zugängliche *endo,exo,syn*-3-Oxapentacyclo[3.3.3.0^{2,4}.0^{6,8}.0^{9,11}]undecan (**23**) eingesetzt. **23** reagierte wie **20** glatt mit Lithiumiodid. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohprodukts waren jedoch neben den erwarteten auch Absorptionen im Bereich olefinischer Protonensignale zu sehen. Ein Spektrum des acetylierten Gemischs zeigte zwei Acetoxymethyl-Singulettis im Verhältnis 3:2. Da es bisher nicht gelang, die beiden unterschiedlichen Substitutionsprodukte zu trennen, können ihre Konstitutionen nicht angegeben werden.

Möglicherweise muß dieser Reaktionsverlauf aber im Zusammenhang gesehen werden mit dem Ergebnis der säurekatalysierten Hydrolyse von **23**. In Tetrahydrofuran/Wasser (2:1) mit einigen Tropfen 60proz. Perchlorsäure reagiert **23** in 3 Tagen bei 60°C einheitlich zu einem Produkt, dessen IR-Spektrum eine sehr intensive und breite OH-Valenzschwingungsbande aufweist. Sein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, das nur mehr die Signale einer Cyclopropaneinheit (Multipletts bei 1.48 (1H), 1.15 (1H), 0.44–0.29 ppm (2H)), zusätzlich die von zwei olefinischen Protonen bei 5.74–5.54 (m) und weitere Absorptionen im Bereich 4.08–2.22 ppm zeigt, ist am besten mit der völlig unsymmetrischen Konstitution *exo*-Tricyclo[4.3.1.0^{7,9}]dec-4-en-*endo*-2,*syn*-10-diol (**27**) zu vereinbaren. Seine Bildung über die Carbenium-Ion-Zwischenstufen **24**–**26** erscheint plausibel, die Wasseranlagerung an C-2 in **26** von der *endo*-Seite ist wegen der starken Abschirmung der *exo*-Seite



durch die 10-Hydroxygruppe wahrscheinlicher. Das denkbare Isomere mit *endo*-Cyclopropaneinheit scheidet ebenfalls aus sterischen Gründen aus.

Demnach kann das Mißlingen nucleophiler Ringöffnungen an Trioxatrishomobarrelen (**5b**) nicht auf sterische Beschränkungen zurückzuführen sein. Vielmehr scheint die dritte Oxiraneinheit den Angriff des Nucleophils *elektronisch* abzuschirmen. Immerhin ließ sich eine vollständige Öffnung der Epoxidringe in **5b** mit den kleinstmöglichen Nucleophilen, solvatisierten Elektronen, erzwingen. Mit Lithium in Ethylendiamin³²⁾ reagierte **5b** bei Raumtemperatur rasch und lieferte ein Rohprodukt, das nach Acetylierung in guter Ausbeute ein Gemisch isomerer Triacetate lieferte. Nach Ausweis des Gaschromatogramms und des Hochfeld-¹H-NMR-Spektrums mit 7 intensiven Signalen bzw. Signalgruppen (s. Exp. Teil) enthielt dieses Gemisch zu ca. 80% das *endo*-2,*exo*-5,*syn*-7-Triacetoxybicyclo[2.2.2]octan (**28**). Das C₃-symmetrische *endo,exo,syn*-Isomere **29** mit einem sehr einfachen ¹H-NMR-Spektrum, das in Analogie zu dem Verlauf der katalytischen Hydrierung 1-substituierter Trishomobarrelene^{3,33)} hätte erwartet werden können, entstand offenbar nicht. Auch das mit 20% Anteil gebildete Nebenprodukt zeigte im ¹H-NMR-Spektrum drei verschiedene Methinprotonensignale. Dabei ist ungeklärt, inwieweit die Produktverteilung das Ergebnis von Epimerisierungsreaktionen unter den stark basischen Reaktionsbedingungen sein kann.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemischen Industrie* sowie den Firmen *BASF AG*, *Bayer AG* und *Hoechst AG* unterstützt. Th. P. dankt der *Studienstiftung des deutschen Volkes* für ein Promotionsstipendium.

Experimenteller Teil

¹H-NMR: Varian HA 100, XL 100, Perkin-Elmer R 32, Bruker WH 270, WM 400; $\delta = 0$ für Tetramethylsilan und $\delta = 7.25$ für Chloroform. — IR: Perkin-Elmer 125, 297 und 399. — MS: Varian MAT CH 7 mit Varian Aerograph 1740 bzw. Varian MAT 112 mit Varian Aerograph 1400 (GC-MS-Kopplung). — GC analytisch: Siemens L 402; präparativ: Varian Aerograph 90 P bzw. 920.

5,7-Dioxobicyclo[2.2.2]octan-2,3-dicarbonsäure: 600 g (5.5 mol) Hydrochinon und 1120 g (11.4 mol) Maleinsäureanhydrid wurden unter Stickstoff 2 h bei 185°C gerührt. Man ließ dann 45 min abkühlen und goß die noch warme Mischung in 3.2 l Ether. Die etherische Lösung wurde abgedeckt, um Verdunstung zu verhindern, und über Nacht bei Raumtemp. stehengelassen. Das Produkt bedeckte den Boden in Form einer dicken Kruste. Eventuell ausgefallene nadelartige Kristalle wurden durch Erhitzen in Ether wieder in Lösung gebracht. Die Lösung wurde dekantiert (nicht filtriert!). Man erhielt 51 g rohes Anhydrid **6**, aus dem durch Umkristallisieren aus wenig Wasser 49.5 g (4%) *5,7-Dioxobicyclo[2.2.2]octan-2,3-dicarbonsäure* gewonnen wurden.

Bicyclo[2.2.2]oct-7-en-2,5-dion (7a): Zu einer in einem Wasserbad bei 20–25°C gehaltenen Lösung von 11.3 g (50 mmol) der Diketodicarbonsäure aus **6** in 150 ml Pyridin gab man unter gutem Rühren 45 g (0.1 mol) Bleitetraacetat (aus 85proz. Pb(OAc)₄ wurde der Eisessig im Rotationsverdampfer 15 min bei 50°C abgezogen) und rührte noch 1 h bei Raumtemp. im Wasserbad weiter. Dann wurde langsam auf 40°C erwärmt und 1 h bei 40°C gerührt. Nach Abkühlen goß man auf 1.7 l 10–15proz. eiskalte Salpetersäure und schüttelte

fünfmal mit je 80 ml Chloroform aus. Die vereinigten Chloroformphasen wurden durch zweimaliges Schütteln mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutralisiert, mit Natriumsulfat getrocknet, eingengt und der Rückstand bei 80–90°C im Ölpumpenvakuum sublimiert, Ausb. 1.55 g (23%).

Bicyclo[2.2.2]oct-7-en-2,5-dion-bis(tosylhydrazon) (7b): 2.28 g (17 mmol) Diketon **7a** wurden zu einer Lösung von 7.3 g (39 mmol) *p*-Toluolsulfonylhydrazin in 7.3 ml Methanol gegeben. Es wurde 24 h bei Raumtemp. gerührt. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit Methanol gewaschen und getrocknet, Ausbeute 7.5 g (96%).

Umsetzung von 7b mit Methyllithium: Zu einer Suspension von 1.0 g (2.0 mmol) **7b** in 10 ml wasserfreiem Ether gab man unter Rühren bei 0°C 5 ml einer ca. 2 M Lösung von Methyllithium in Ether. Man ließ auf Raumtemp. erwärmen und rührte weitere 4 h, goß auf Eis und trennte die organische Phase ab. Gaschromatographische Prüfung (1 m 3% SE 30 auf Chromosorb W-AW-DMCS 80/100) zeigte bei einer Ausbeute an flüchtigen Produkten von ca. 50% ein Verhältnis von *Barrelen* zu *Benzol* von 0.05–0.1. Eine Änderung von Ausbeute und Produktverhältnis bei Anwesenheit verschiedener Mengen von *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin (TMEDA) oder Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) im Reaktionsgemisch war nicht festzustellen.

Bicyclo[2.2.2]oct-7-en-2,5-diol (10a): Eine Lösung von 13.1 g (96 mmol) Diketon **7a** in 58 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran wurde zu 11.5 g (0.30 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 154 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran getropft und die Mischung 2 h unter Rückfluß gehalten. Nach Abkühlen wurden 11.5 ml Wasser, 11.5 ml 15proz. Natronlauge und 34.5 ml Wasser zugegeben. Der entstehende Niederschlag wurde mit Tetrahydrofuran im Soxhlet-Apparat extrahiert. Nach Eindampfen erhielt man 13.4 g (98%) **10a**. Man löste 1.5 g davon in wenig Methanol und gab reichlich Ether zu; dabei fielen 450 mg des Isomeren **11** als farblose Kristalle aus, Schmp. 218°C. — ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃/D₂O): δ = 6.39 (t, 2H), 3.90 (m, 2H), 2.83 (m, 2H), 2.21–0.99 (m, 4H).

C₈H₁₂O₂ (140.1) Ber. C 68.55 H 8.63 Gef. C 67.71 H 8.57

Dehydratisierung des Diols 10a mit KHSO₄: 30 mg (0.20 mmol) **10a** wurden im Mörser mit 60 mg (0.60 mmol) Kaliumhydrogensulfat verrieben. Die Mischung wurde in einem Kolben mit dem Fön erhitzt. Die Produkte kondensierten in einer gekühlten Vorlage. Das NMR-Spektrum des Rohproduktes zeigte die Anwesenheit von Benzol (Anteil ca. 20%) neben nicht identifizierten Kohlenwasserstoffen.

Umsetzung von 10a mit Methyltriphenoxyphosphoniumiodid: 140 mg (1.0 mmol) **10a** wurden unter Stickstoff mit 1.8 g (4.0 mmol) des Phosphoniumiodids³⁴⁾ in 10 ml Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) 24 h bei 40°C gerührt. Nach Zugabe von 20 ml 5proz. Kalilauge, Ausschütteln mit Pentan, Einengen der Lösung und gaschromatographischer Trennung (1 m 10% SE 30 auf Chromosorb P 60/80) wurden 36 mg (36%) *Tricyclo-[3.2.1.0^{2,7}]oct-3-en (12)* isoliert. Die Identität wurde anhand der ¹H-NMR- und IR-Spektren sichergestellt¹³⁾.

Bicyclo[2.2.2]oct-7-en-2,5-diyliditosylat (10b) und dessen Dehydrotosylierung: Zu einer Lösung von 90 mg (0.60 mmol) **10a** in 2 ml wasserfreiem Pyridin gab man 250 mg (1.3 mmol) *p*-Toluolsulfonylchlorid, rührte 2 d bei Raumtemp., goß auf 25 ml kalte verd. Salzsäure und extrahierte zweimal mit je 20 ml Chloroform. Man gab etwas Kieselgel und Natriumsulfat zur Chloroformlösung, filtrierte und dampfte das Filtrat ein, Ausb. 285 mg (99%) **10b**, farbloser Feststoff, Schmp. 126°C. — ¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 7.72 (d, 4H), 7.30 (d, 4H), 6.14 (t, 2H), 4.56 (m, 2H), 2.81 (m, 2H), 2.42 (s, 6H), 1.92–1.64 (m, 2H), 1.46–1.20 (m, 2H).

Zu einer Lösung von 300 mg (2.7 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 2 ml wasserfreiem DMSO tropfte man langsam eine Lösung von 285 mg (0.6 mmol) **10b** in 2 ml wasserfreiem DMSO. Nach 30 min Rühren bei Raumtemp. wurden 10 ml Pentan zugegeben, die Mischung wurde auf Eis gegossen und die abgetrennte Pentanphase an einer 20 cm langen Füllkörperkolonne eingeeengt. Nach dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum enthielt die Lösung unumgesetztes **10b** und Benzol im Verhältnis 1:1.

Bicyclo[2.2.2]oct-7-en-2,5-diylbis(O-p-tolylthionocarbonat) (**10c**): Zu einer Lösung von 14.0 g (0.10 mol) Diol **10a** in 260 ml wasserfreiem Pyridin tropfte man bei 0°C unter Rühren 60 g (0.32 mol) (*p*-Tolyloxy)thiocarbonylchlorid in 35 ml wasserfreiem Dioxan. Man rührte 40 h bei Raumtemp., goß auf 1.3 l Eiswasser und extrahierte mit Benzol. Die vereinigten organischen Phasen wurden nacheinander mit verd. Schwefelsäure und gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung geschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet und im Rotationsverdampfer eingedampft. Das Rohprodukt (80 g braune zähe Masse) wurde mit Cyclohexan/Benzol (3:1) an 500 g Kieselgel (Säule 7.5 × 80 cm) in vier Chargen getrennt. Nach anschließender Trennung der Mischfraktionen erhielt man als Vorfraktion 12 g (93% des überschüssigen Reagens) Di-*p*-tolylthionocarbonat und als Hauptfraktion 43 g (98%) **10c**. — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): δ = 7.40–6.92 (m, 8H), 6.54 (t, 2H), 5.47 (m, 2H), 3.35 (m, 2H), 2.54 (s, 6H), 2.54–1.27 (m, 4H).

Pyrolyse von 10c: 40 g (91 mmol) **10c** wurden mit einem Feststoffdosiertrichter im Ölpumpenvak. portionsweise in einen 170°C heißen Kolben gegeben. An den Reaktionskolben war ein weiterer Kolben, in dem sich schwerflüchtige Produkte und unumgesetzte Ausgangssubstanz sammeln konnten, und zwei mit flüssigem Stickstoff gekühlte Fallen angeschlossen. Man erhielt ein Rohprodukt, das aus Barrelen und Benzol im Verhältnis 1:1 bestand. Etwa ein Drittel des Edukts **10c** wurde unumgesetzt zurückgewonnen. Durch präparative Gaschromatographie (2 m 10% Apiezon M auf Chromosorb P 60/80) wurden 1.23 g (13%) *Barrelen* (**1**) (rel. Retentionszeit bez. auf Benzol 3.3) isoliert.

3,7,10-Trioxatrishomobarrelen (5b) und exo,exo-3,7-Dioxabishomobarrelen (4b): Zu einer Lösung von 4.5 g (22 mmol) *m*-Chlorperbenzoesäure (85proz.) in 45 ml Methylenchlorid, in der 2.0 g Kaliumhydrogencarbonat suspendiert waren, gab man 500 mg (5.0 mmol) *Barrelen* (**1**) und rührte 24 h bei Raumtemp. Das ausgefallene Salz wurde abfiltriert, das Filtrat mit 15proz. Natriumcarbonatlösung geschüttelt, getrocknet und eingeeengt. Nach gaschromatographischer Isolierung (1 m-Säule 10% SE 30 auf Chromosorb P 60/80) erhielt man drei Fraktionen.

Fraktion I (rel. Ret.-Zeit 1.0): 23 mg (3%) 4,7,11-Trioxa-*D*₃-trishomocuban (**16**), siehe unten.

II (1.5): 20 mg (3%) **4b**. — $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CCl_4): δ = 5.41 (q, 2H), 3.25 (m, 2H), 3.16 (s, 4H). — MS (70 eV): m/e = 136 (M^+).

III (2.2): 152 mg (20%) **5b**, Schmp. 202°C (Zers.). — $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CCl_4): δ = 2.99 (m, 6H), 2.86 (m, 2H). — IR (KBr): 3010 (m), 1325 (s), 1215 (m), 1080 (s), 1060 (m), 1040 (s), 1000 (m), 965 (s), 935 (m), 795 (s), 780 (s), 650 (s), 515 (s), 500 (s). — MS (70 eV): m/e = 152 (M^+).

$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$ (152.1) Ber. C 63.15 H 5.30 Gef. C 63.25, 63.02 H 5.32, 5.33

3-Oxatricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nona-6,8-dien (2b): Alle für die nachfolgend beschriebene Umsetzung verwendeten Glasgeräte wurden vorher mit konz. Ammoniaklösung gespült und getrocknet. Zu einer Lösung von 1.04 g (10 mmol) *Barrelen* (**1**) in 50 ml Methylenchlorid, in der 3 g Kaliumhydrogencarbonat suspendiert waren, tropfte man bei 0°C eine Lösung von 3.03 g (15 mmol) 85proz. *m*-Chlorperbenzoesäure in 30 ml Methylenchlorid, rührte noch 2 h bei 0°C und schüttelte dann mit 50 ml kalter konz. Ammoniaklösung. Die organische

Phase wurde über Kaliumcarbonat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. bei 0°C abdestilliert. Der Rückstand wurde im Kugelrohr bei ca. 35°C/1 Torr sublimiert. Ausb. 708 mg (59%), wachsartige farblose Kristalle (Schmp. 65–67°C), die schon bei kurzem Stehenlassen an der Luft zerfließen (Zersetzung zu **15**, s. unten). — ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 6.50 (AA'-Teil eines AA'XX'-Systems, 8(9)-H), 6.02 (AA'-Teil eines AA'XX'-Systems, 6(7)-H), 3.79 (mc, 1(5)-H), 3.22 (mc, 2(4)-H). — IR (KBr): 3060, 3020, 2980, 1395, 1350, 1230, 1195, 905, 835 (C—O—C), 725, 680 cm⁻¹. — MS (70 eV): *m/e* = 120 (12%, M⁺), 91 (100, M — HCO).

endo,exo-3,7-Dioxabishomobarrelen (3b): Zu einer Lösung von 104 mg (1.0 mmol) Barrelen (**1**) in 5 ml Methylenchlorid, in der 600 mg Kaliumhydrogencarbonat suspendiert waren, tropfte man bei 0°C eine Lösung von 610 mg (3.0 mmol) 85proz. *m*-Chlorperbenzoesäure in 10 ml Methylenchlorid. Man erwärmte auf Raumtemp. und rührte über Nacht. Anschließend wurde die ausgefallene *m*-Chlorbenzoesäure abfiltriert, das Filtrat mit 5 ml gesätt. Natriumcarbonatlösung gewaschen und über Kaliumcarbonat getrocknet. Man engte ein und trennte den Rückstand präparativ gaschromatographisch (GC 920, 1.5 m 10% SE 30, 120°C).

Fraktion I (rel. Ret.-Zeit 1.0): *endo,exo-3,7-Dioxatetracyclo[3.3.2.0^{2,4}.0^{6,8}]dec-9-en (3b)*; die teilweise zersetzte Substanz wurde bei 60°C/0.1 Torr sublimiert, Ausb. 32 mg (24%), farblose Kristalle, Schmp. 154°C. — ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 6.00 (AA'-Teil eines AA'XX'-Systems, 9(10)-H), 3.35 (m, 2(4)-H und 1(5)-H), 3.21 (mc, 6(8)-H). — IR (KBr): 3020, 2960, 1390, 1350, 1200, 970, 920, 850, 835, 820, 705 cm⁻¹. — MS (70 eV): *m/e* = 136 (22%, M⁺), 107 (62, M — CHO).

II (1.5): 12 mg (9%) **4b**.

III (2.4): 9 mg (6%) **5b**.

Lewis-säurekatalysierte Umlagerung von 5b: 50 mg (0.33 mmol) **5b** in 1.5 ml CDCl₃ wurden im NMR-Röhrchen bei -20°C mit einem Tropfen Bortrifluorid-Diethyletherat versetzt. Das bei -20°C aufgenommene ¹H-NMR-Spektrum zeigte unmittelbar danach vollständige Umlagerung zu *4,7,11-Trioxapentacyclo[6.3.0.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}]undecan (16)*. Die gaschromatographische Isolierung (GC 920, 1.5 m 10% SE 30, 120°C) war wegen der hohen Flüchtigkeit sehr verlustreich. Ausb. 7 mg (14%) **16**, Schmp. 204°C. — ¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 4.71 (q, 6H), 2.40 (m, 2H). — IR (KBr): 3030 (m), 1400 (m), 1390 (m), 1205 (s), 1070 (s), 820 (s), 580 (s). — MS (70 eV): *m/e* = 152 (M⁺).

C₈H₈O₃ (152.1) Ber. C 63.17 H 5.30 Gef. C 63.10 H 5.28

4,7,11-Trioxatrishomocuban (16): Eine Lösung von 100 ml (0.66 mmol) **5b** in 5 ml Dichlormethan wurde mit 50 mg saurem Ionenaustauscher „Amberlyst 15“ über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Der Katalysator wurde abfiltriert und mit 2 ml Dichlormethan gewaschen. Man engte das Filtrat ein und sublimierte den Rückstand bei 50–60°C/0.1 Torr. Ausb. 78 mg (78%).

endo,exo-3,7-Dioxatetracyclo[3.3.2.0^{2,4}.0^{6,8}]decan (20): Zu einer Lösung von 550 mg (5.19 mmol) Bicyclo[2.2.2]octa-2,5-dien (**19**)³⁵ in 5 ml Methylenchlorid, in der 1.5 g Kaliumhydrogencarbonat suspendiert waren, tropfte man bei 0°C eine Lösung von 3.06 g (15 mmol) 85proz. *m*-Chlorperbenzoesäure in 30 ml Methylenchlorid und rührte über Nacht bei Raumtemp. Die ausgefallene *m*-Chlorbenzoesäure wurde abfiltriert, das Filtrat mit 10 ml gesätt. Natriumcarbonatlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Man sublimierte den Rückstand bei 60°C/0.1 Torr. Ausb. 540 mg (75%), farblose Kristalle, Schmp. 202°C. — ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 3.29 (mc, 2(4)-H), 3.12 (mc, 6(8)-H), 2.63 (mc, 1(5)-H), 1.69 und 1.21 (2 m, weiter aufgespaltenes AB-

System, 9(10)-H_a und 9(10)-H_s). — IR (KBr): 3020, 2940, 1460, 1400, 1295, 1140, 955, 850, 830, 780 cm⁻¹. — MS (70 eV): *m/e* = 138 (15%, M⁺), 109 (24, M — CHO).

Umsetzung von **20** mit Lithiumiodid: 276 mg (2.0 mmol) **20**, 3.7 g (20 mmol) pulverisiertes LiI · 3H₂O, 890 mg (5.0 mmol) pulverisiertes Na₂HPO₄ · 2H₂O und 780 mg (5.0 mmol) NaH₂PO₄ · 2H₂O in 15 ml Chloroform wurden 3 d kräftig gerührt. Man goß auf 15 ml Wasser, wusch die organische Phase mit 5 ml gesätt. Natriumthiosulfatlösung, trocknete über Magnesiumsulfat, zog das Lösungsmittel i. Vak. ab und nahm den öligen Rückstand in 4 ml Pyridin auf. Anschließend tropfte man 1.0 g (10 mmol) Acetanhydrid zu und rührte 2 d bei Raumtemp. Das Reaktionsgemisch wurde auf 20 g zerstoßenes Eis gegossen, die wäßrige Phase dreimal mit je 10 ml Ether extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen wurden einmal mit je 5 ml verd. Salzsäure, gesätt. Kaliumhydrogencarbonatlösung und gesätt. Natriumchloridlösung gewaschen. Man trocknete über Magnesiumsulfat, zog das Lösungsmittel ab und chromatographierte den Rückstand mit Ether an 5 g Kieselgel. Ausb. 548 mg (57%) *endo-2,exo-6-Diacetoxy-exo-3,endo-5-diiodbicyclo[2.2.2]octan* (**21**), farblose Kristalle, Schmp. 120–122°C. — ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 5.33 (ddd, 6-H, ³J_{6-H,5-H} = 5.7 Hz), 5.25 (dt, 2-H, ³J_{2-H,3-H} = 3.3 Hz), 4.38 (m, 3-H), 3.96 (td, 5-H, ³J_{5-H,6-H} = 5.7 Hz), 2.38 und 2.17 (2 mc, 1-, 4-H), 2.17 und 2.11 (2 s, 2COCH₃), 1.88–1.60 (m, 7-, 8-H). — IR (KBr): 2950, 1730 (C=O), 1365, 1225, 1170, 1040, 1020 cm⁻¹.

C₁₂H₁₆I₂O₄ (478.1) Ber. C 30.15 H 3.37 I 53.09 Gef. C 30.74 H 3.21 I 52.12

endo,exo,syn-3,7-Dioxatrishomobarrelen (**22**): Zu einer Lösung von 1.18 g (10 mmol) Monohomobarrelen¹⁾ in 30 ml Methylenchlorid, in der 3 g Kaliumhydrogencarbonat suspendiert waren, tropfte man eine Lösung von 4.04 g (20 mmol) 85proz. *m*-Chlorperbenzoesäure in 30 ml Methylenchlorid und rührte 2 d bei Raumtemp. Man filtrierte die ausgefallene *m*-Chorbenzoesäure ab, wusch das Filtrat mit 30 ml gesätt. Natriumcarbonatlösung und trocknete über Magnesiumsulfat. Die präparativ gaschromatographische Trennung des Reaktionsgemisches (GC 920, 1.5 m, 10% SE 30, 130°C) wurde erschwert durch die gaschromatographische Labilität des Hauptproduktes, des *exo,exo*-Oxabishomobarrelens (rel. Anteil >80%).

Fraktion I (rel. Ret.-Zeit 1.0): *exo,exo*-Oxabishomobarrelen, vorwiegend zersetztes Material.

II (2.1): *endo,exo,syn-3,7-Dioxapentacyclo[3.3.3.0^{2,4}.0^{6,8}.0^{9,11}]undecan* (**22**), teilweise zersetzte Substanz, wurde bei 60°C/0.1 Torr sublimiert, Ausb. 28 mg (2%), farblose Kristalle, Schmp. 156–158°C. — ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 3.00 (mc, 6(8)-H), 2.94 (mc, 2(4)-H), 2.75 (mc, 1(5)-H), 0.78 (mc, 9(11)-H), 0.58 (ddd, 10-H_s), 0.11 (ddd, 10-H_a). — IR (KBr): 3070, 3020, 2940, 1395, 1210, 1020, 970, 940, 850, 830 cm⁻¹. — MS (70 eV): *m/e* = 150 (3%, M⁺), 121 (16, M — CHO).

3-Oxatrishomobarrelen (**23**): 2.64 g (20 mmol) *endo,exo*-Bishomobarrelen¹⁾ wurden zu einer Lösung von 8.1 g (40 mmol) *m*-Chlorperbenzoesäure (85proz.) in 80 ml Methylenchlorid gegeben, in der 4.0 g fein pulverisiertes Kaliumhydrogencarbonat suspendiert waren. Die Mischung wurde 24 h bei Raumtemp. kräftig gerührt, ausgefallene *m*-Chlorbenzoesäure abfiltriert, das Filtrat mit 10proz. Kaliumcarbonatlösung geschüttelt und über Natriumsulfat getrocknet. Man engte die Lösung ein und sublimierte nach Zugabe von Kieselgel bei 60°C. Der Kühlfinger wurde dabei auf –80°C gekühlt. Ausb. 2.0 g (68%). — ¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 2.86 (m, 2H), 2.56 (m, 2H), 0.84–0.40 (m, 6H), 0.26 bis –0.08 (m, 2H). — MS (70 eV): *m/e* = 148 (M⁺).

C₁₀H₁₂O (148.2) Ber. C 81.04 H 8.16 Gef. C 80.94 H 8.15

Säurekatalysierte Hydrolyse von 23: Eine Lösung von 50 mg (0.34 mmol) **23** in 1 ml Tetrahydrofuran wurde mit 0.5 ml Wasser und 2 Tropfen 60proz. Perchlorsäure vermischt und 3 d auf 60°C erhitzt. Man neutralisierte mit festem Kaliumhydrogencarbonat und dampfte das Lösungsmittel i. Vak. ein. Der Rückstand wurde mit Aceton/Ether (2:1) ausgezogen. Ausb. 42 mg (74%) *exo-Tricyclo[4.3.1.0^{7,9}]dec-4-en-endo-2, syn-10-diol (27)*, farblose Kristalle, Schmp. 139°C. — ¹H-NMR (270 MHz, [D₆]Aceton): δ = 5.74–5.54 (m, 4(5)-H), 4.08, 3.83, 3.57, 2.84, 2.63, 2.56, 2.35, 2.22 (8 m, 1-, 2-H, 3-H_{ex}, 3-H_{en}, 6-, 10-H und 2OH), 1.48 und 1.15 (2 m, 7-, 9-H), 0.44–0.29 (m, 8-H_s, 8-H_a). — IR (KBr): 3450–3200 (OH), 3050, 3010, 2900, 1440, 1240, 1100–1070, 1030–1000, 875, 810, 700, 670 cm⁻¹.

C₁₀H₁₄O₂ (166.2) Ber. C 72.26 H 8.48 Gef. C 72.03 H 8.30

Reduktion von 5b: Zu einer auf ca. 20°C temperierten Lösung von 152 mg (1.0 mmol) **5b** in 4 ml Ethylendiamin gab man unter Stickstoff portionsweise 150 mg (21 mmol) Lithium in kleinen Stückchen. Dabei wurde jedesmal abgewartet, bis die entstehende blaue Färbung der Lösung wieder verschwand. Diese blieb nach beendeter Zugabe bestehen. Man gab 0.5 ml Wasser zu und destillierte das Lösungsmittel bei 60°C im Wasserstrahlvak. ab. Der Rückstand wurde in 6 ml Pyridin aufgenommen, die Lösung mit 1.5 g (15 mmol) Acetanhydrid versetzt und 3 d bei Raumtemp. gerührt. Man goß auf 20 g zerstoßenes Eis, extrahierte die wäßrige Phase dreimal mit je 10 ml Methylenchlorid und wusch die vereinigten organischen Phasen einmal mit je 5 ml verd. Salzsäure, gesätt. Kaliumhydrogencarbonatlösung und gesätt. Natriumchloridlösung. Man trocknete über Magnesiumsulfat, zog das Lösungsmittel i. Vak. ab und destillierte den Rückstand im Kugelrohr bei 140–150°C/0.1 Torr. Ausb. 223 mg (78%) Triacetoxybicyclo[2.2.2]octan, nach ¹H-NMR vorwiegend das *endo-2,exo-5,syn-7*-Isomere **28** (rel. Anteil 80%). — ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 5.07, 4.97, 4.83 (3 m, 2-, 5-, 7-H), 2.02, 2.00₄, 2.00₂ (3 s, 3COCH₃), 2.47–1.18 (mehrere m, 1-, 3-, 4-, 6-, 8-H); zusätzlich lassen sich die Methinprotonensignale eines weiteren Isomeren bei δ = 5.54, 5.16, 5.22 (3 m, HCOAc) identifizieren.

¹⁾ A. de Meijere, C. Weitemeyer und O. Schallner, Chem. Ber. **110**, 1504 (1977).

²⁾ Vgl. D. Kaufmann, H.-H. Fick, O. Schallner, W. Spielmann, L.-U. Meyer, P. Göltz und A. de Meijere, Chem. Ber. **116**, 587 (1983); D. Kaufmann, O. Schallner, L.-U. Meyer, H.-H. Fick und A. de Meijere, ebenda **116**, 1377 (1983).

³⁾ Vgl. B. Schrader, Dissertation, Univ. Göttingen 1977.

⁴⁾ A. de Meijere, O. Schallner, C. Weitemeyer und W. Spielmann, Chem. Ber. **112**, 908 (1979).

⁵⁾ ^{5a)} Vgl. C. Weitemeyer, Dissertation, Univ. Göttingen 1976. — ^{5b)} Vgl. Th. Preuß, Dissertation, Univ. Hamburg 1983. — ^{5c)} Vorläufige Mitteilung: C. Weitemeyer und A. de Meijere, Angew. Chem. **88**, 721 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 761 (1976).

⁶⁾ H. E. Zimmerman und R. M. Paufler, J. Am. Chem. Soc. **82**, 1514 (1960); H. E. Zimmerman, G. L. Grunewald, R. M. Paufler und M. A. Sherwin, ebenda **91**, 2330 (1969).

⁷⁾ R. C. Cookson und N. S. Wariyar, Chem. Ind. **1955**, 915; J. Chem. Soc. **1957**, 327; K. Takeda, K. Kitahonoki und K. Igarashi, Pharm. Bull. Jpn. **4**, 12 (1956); vgl. auch K. Takeda und K. Kitahonoki, Liebigs Ann. Chem. **606**, 153 (1957).

⁸⁾ C. A. Grob und A. Weiss, Helv. Chim. Acta **43**, 1390 (1960).

⁹⁾ Vgl. Übersicht: R. H. Shapiro, Org. React. **23**, 405 (1976).

¹⁰⁾ Die analoge Spaltung von **1** zu Benzol und Acetylen erforderte Temperaturen > 200°C. Vgl. H. D. Martin, T. Urbanek, R. Braun und R. D. Walsh, Int. J. Chem. Kinet. **16**, 117 (1984).

¹¹⁾ Vgl. Methoden der Organischen Chemie (Houben, Weyl, Müller), Bd. 5/1 b, S. 77, Thieme, Stuttgart 1972.

¹²⁾ Vgl. R. O. Hutchins, M. G. Hutchins und C. A. Milewski, J. Org. Chem. **37**, 4190 (1972).

¹³⁾ C. A. Grob und J. Hostynek, Helv. Chim. Acta **46**, 1676 (1963); W. v. E. Doering und W. R. Roth, Tetrahedron **19**, 715 (1963).

¹⁴⁾ Vgl. H. Gerlach und W. Müller, Helv. Chim. Acta **55**, 2273 (1972).

- ¹⁵⁾ Vgl. C. W. Jefford, T. W. Wallace und M. Acar, *J. Org. Chem.* **42**, 1654 (1977).
- ¹⁶⁾ G. Schröder, persönliche Mitteilung vom 23.7.1973.
- ¹⁷⁾ ^{17a)} Vgl. R. Gleiter, M. C. Böhm, A. de Meijere und Th. Preuß, *J. Org. Chem.* **48**, 796 (1983). — ^{17b)} **2b** wurde inzwischen auf einem unabhängigen Wege hergestellt: H. J. Altenbach und H. Soicke, unpublizierte Ergebnisse.
- ¹⁸⁾ ^{18a)} K. Tori, K. Kitahonoki, Y. Takano, H. Tanida und T. Tsuji, *Tetrahedron Lett.* **1964**, 559; K. Tori, K. Aono, K. Kitahonoki, R. Muneyuki, Y. Takano, H. Tanida und T. Tsuji, ebenda **1966**, 2921. — ^{18b)} L. A. Paquette, W. E. Fristad, C. A. Schuman, M. A. Beno und G. G. Christopf, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 4645 (1979). — ^{18c)} H. Cristol, C. Lafitte, F. Plenat und G. Renard, *Org. Magn. Reson.* **17**, 110 (1981).
- ¹⁹⁾ G. Strukul, P. Viglino, R. Ros und M. Graziani, *J. Organomet. Chem.* **74**, 307 (1974).
- ²⁰⁾ E. G. Lewars und G. Morrison, *Can. J. Chem.* **55**, 966 (1977); I. G. Csizmadia, H. E. Gunning, R. K. Gosavi und O. P. Strausz, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 133 (1973); G. Maier, T. Sayrac und H. P. Reisenauer, *Chem. Ber.* **115**, 2202 (1982).
- ²¹⁾ ^{21a)} Übersicht: C. W. Jefford, *J. Chem. Educ.* **53**, 477 (1976). — ^{21b)} G. Helmchen und G. Staiger, *Angew. Chem.* **89**, 119 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 116 (1977).
- ²²⁾ M. Nakazaki, K. Naemura und H. Yoshihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **48**, 3278 (1975).
- ²³⁾ Vgl. W. Spielmann, C. Weitemeyer, T.-N. Huang, A. de Meijere, F. Snatzke und G. Snatzke, *Isr. J. Chem.* **15**, 99 (1977); D. Kaufmann und A. de Meijere, unpublizierte Ergebnisse.
- ²⁴⁾ H. E. Simmons III und J. E. Maggio, *Tetrahedron Lett.* **21**, 287 (1981); L. A. Paquette und M. Vazeux, ebenda **21**, 291 (1981); A. Benner, J. E. Maggio und H. E. Simmons III, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 1581 (1981).
- ²⁵⁾ R. Keller, R. Schwesinger, W. Fritsche, H.-W. Schneider, D. Hunkler und H. Prinzbach, *Chem. Ber.* **112**, 3318 (1979); R. Köhlmeier, R. Schwesinger, T. Netscher, H. Fritz und H. Prinzbach, *Chem. Ber.* **117**, 1765 (1984), und dort zit. frühere Arbeiten.
- ²⁶⁾ Analog der Vorschrift bei R. Schwesinger, M. Breuninger, B. Gallenkamp, K.-H. Müller, D. Hunkler und H. Prinzbach, *Chem. Ber.* **113**, 3127 (1980).
- ²⁷⁾ Vgl. M. Sander, *Chem. Rev.* **66**, 297 (1966); A. V. Fokin und A. F. Kolomiets, *Russ. Chem. Rev.* **44**, 138 (1975).
- ²⁸⁾ Analog A. S. Meyer und T. Reichstein, *Helv. Chim. Acta* **29**, 152 (1946).
- ²⁹⁾ Analog K. Kitahonoki, Y. Takano und H. Takahashi, *Tetrahedron* **24**, 4605 (1968).
- ³⁰⁾ Analog G. E. McCasland, A. K. M. Anisuzzaman, S. R. Naik und L. J. Durham, *J. Org. Chem.* **37**, 1201 (1972); D. C. Kleinfelter, T. G. Squires, J. H. Mashburn, R. P. Watsky und S. B. Brown, ebenda **42**, 1149 (1977).
- ³¹⁾ Vgl. R. U. Lemieux, E. Fraga und K. A. Watanabe, *Can. J. Chem.* **46**, 61 (1968); J. Thiem und J. Schwenter, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 459.
- ³²⁾ Analog der Vorschrift bei H. C. Brown, S. Ikegami und J. H. Kawakami, *J. Org. Chem.* **35**, 3243 (1970).
- ³³⁾ Vgl. A. de Meijere, *Angew. Chem.* **91**, 867 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 809 (1979).
- ³⁴⁾ P. H. Verheyden und J. G. Moffatt, *J. Org. Chem.* **35**, 2319 (1970).
- ³⁵⁾ E. Müller, *Chem. Ber.* **109**, 3793 (1976).

[348/84]