

Butadienyloxiran-Dihydrooxepin-Isomerisierung. Ringerweiterungsreaktionen von sterisch fixierten und benzoanellierten Epoxyhexadienen durch 1,7-Electrocyclisierung konjugierter Carbonyl-Ylide

Wolfgang Eberbach * und Uwe Trostmann

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Freiburg,
Albertstr. 21, D-7800 Freiburg i. Br.

Eingegangen am 14. Dezember 1984

Durch thermische Ringöffnung von speziell substituierten Oxiran-Derivaten werden konjugierte Carbonyl-Ylid-Zwischenstufen erzeugt, die in 1,5- und/oder 1,7-Electrocyclisierungsreaktionen zu ringerweiterten Produkten reagieren. Während aus den Spirooxiranen **5t**, **6t** und **12t** erwartungsgemäß nur 2,3-Dihydrofurane entstehen (**21**, **22**, **50**), wandeln sich die sterisch partiell bzw. vollständig fixierten Verbindungen entweder teilweise (**6c**), ganz überwiegend (**5c**) oder ausschließlich (**7–11**, **12c**) in Siebenringisomere um. 1,7-Dipolare Cyclisierungen finden auch unter Beteiligung von einer oder sogar zwei aromatischen C=C-Bindungen statt unter Bildung von Mono- oder Dibenzo-dihydrooxepinen (**7** → **52**, **8** → **53**, **9** → **54**, **12c** → **57** bzw. **10** → **55**, **11** → **56**). Am Beispiel der Umwandlungen **5c** → **27** und **6c** → **28** konnte erstmals gezeigt werden, daß der 8π -Ringschluß von 2-Oxaheptatrienyl-Dipolen in Übereinstimmung mit der Theorie conrotatorisch erfolgt. Die exklusive, d.h. periselective Bildung von Dihydrooxepinen bei der Thermolyse von **7–11** und **12c** wird mit einer helikalen Geometrie der dipolaren Zwischenstufe gedeutet, welche nur für die – entropisch nachteiligere – 1,7-Cyclisierung günstige stereoelektronische Voraussetzungen bietet.

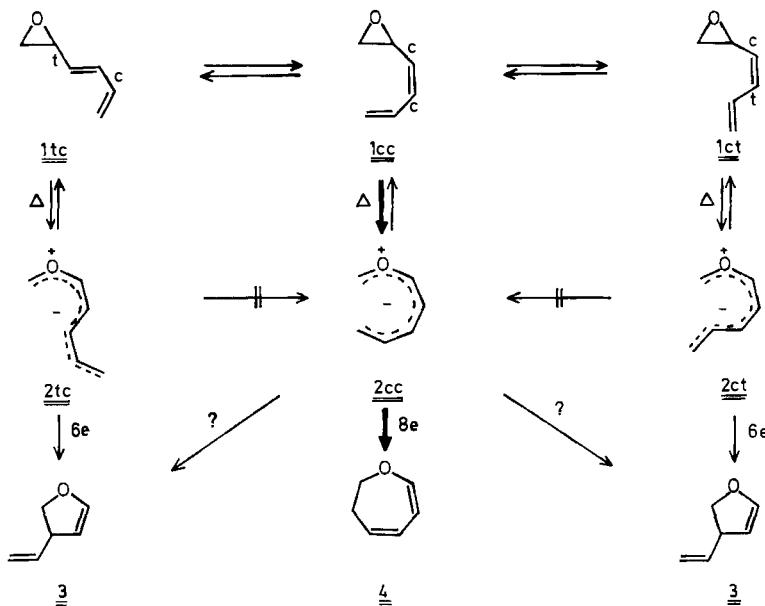
Butadienyloxirane-Dihydrooxepine Isomerisation, Ring Expansion Reactions of Sterically Fixed and Benzoannelated Epoxyhexadienes by 1,7-Electrocyclisation of Conjugated Carbonyl Ylides

Thermal ring cleavage of specifically substituted oxiranes results in the formation of conjugated carbonyl ylide intermediates which react by 1,5- and/or 1,7-electrocyclisation to give ring-expanded products. While the spirooxiranes **5t**, **6t**, and **12t** are transformed, as expected, only into 2,3-dihydrofurans (**21**, **22**, **50**), the geometrically fixed compounds give rise to the formation of seven-membered ring isomers either partially (**6c**), or predominantly (**5c**), or exclusively (**7–11**, **12c**). 1,7-Dipolar cyclisations also take place with participation of one or even two aromatic double bonds (**7** → **52**, **8** → **53**, **9** → **54**, **12c** → **57**, and **10** → **55**, **11** → **56**, resp.) affording mono- and dibenzo-dihydrooxepines, respectively. The rearrangements of **5c** to **27** and **6c** to **28** show for the first time that the 8π -ring closure of 2-oxaheptatrienyl dipoles proceeds in the theoretically predicted conrotatory manner. The exclusive, i.e. periselective formation of dihydrooxepines during the thermolysis of compounds **7–11**, **12c** is explained by assuming a helical geometry of the dipolar intermediates in which the stereoelectronic situation is specially suitable for the – entropically less advantageous – 1,7-cyclisation process.

1,5-Electrocyclisierungen von vinylsubstituierten 1,3-dipolaren Systemen haben als Spezialfall der intramolekularen Cycloaddition von 1,3-Dipolen¹⁾ vielfältige Anwen-

dung zur Synthese von fünfgliedrigen Heterocyclen gefunden^{2,3)}. Neben der präparativen Bedeutung ist diese Methode auch aus theoretischer Sicht von großem Interesse, da für den 6e-Ringschluß der isoelektronischen Stammverbindung, des Pentadienyl-Anions, bislang noch keine klaren Hinweise vorliegen⁴⁾. Umgekehrt wurde die entsprechende Reaktion von butadienylsubstituierten Dipolen, also die 1,7-Cyclisierung, erst in relativ wenigen Fällen zum Aufbau von siebengliedrigen Heterocyclen eingesetzt^{2a,5-8)}, obwohl bekannt ist, daß Heptatrienyl-Anionen den Ringschluß zu Cycloheptadienyl-Anionen schon unter milden Bedingungen eingehen⁹⁾. Ein Grund dafür dürfte sein, daß die Konkurrenz von Siebenring- zu Fünfringbildung im Falle der 8e-Systeme außer durch elektronische Faktoren ganz entscheidend durch die Stereochemie der Ausgangsverbindungen bestimmt wird¹⁰⁾.

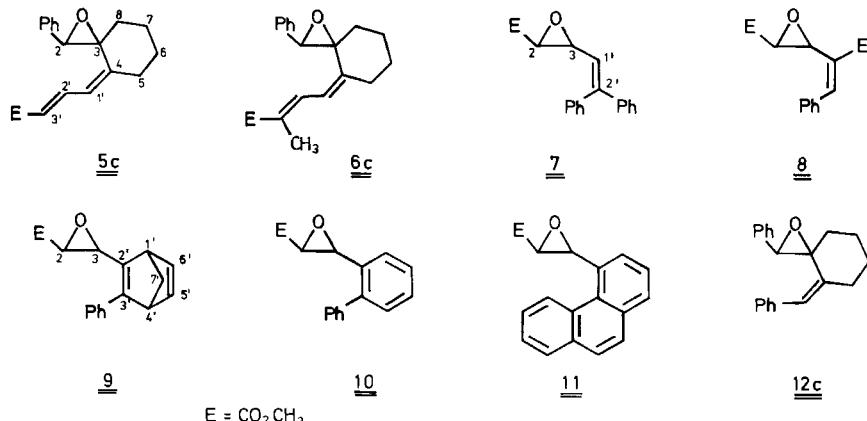
Schema 1



Erste Untersuchungen mit konjugierten Carbonyl-Yilden vom Typ 2 haben z. B. ergeben, daß Dihydrooxepine nur dann als Reaktionsprodukte auftreten, wenn die zentrale Doppelbindung in den als Vorstufe der erweiterten Dipolsysteme verwendeten Epoxydienen 1 bereits (Z)-konfiguriert ist⁶⁾; d. h. im Einklang mit Befunden zur Vinyloxiran-Dihydrofuran-Isomerisierung³⁾ finden Rotationen um C/C-Bindungen in den Oxa-heptatrienyl-Dipolen nur sehr langsam statt. Diese Beobachtung läßt vermuten, daß auch ausgehend von dem Rotameren **1ct** die dipolare Zwischenstufe **2ct** nicht in die für **4** essentielle Vorstufe **2cc** übergeht, sondern – wie **2tc** – rasch zu 3-Vinyl-2,3-dihydrofuran (**3**) cyclisiert (vgl. Schema 1).

Unter der Voraussetzung, daß der *syn*-Dipol **2cc** den 8e-Ringschluß zu **4** schneller eingeht als die 6e-Cyclisierung zu **3**, sollte es demnach möglich sein, durch Fixierung

der Geometrie von **1cc** den – bei flexiblen Derivaten nur ca. 10 bis höchstens 55% betragenden⁶⁾ – Anteil an Siebenringprodukten zu erhöhen. Für diese Untersuchungen geeignete Epoxyhexadiene müssen also derart aufgebaut sein, daß neben der (Z)-Konfiguration der mittleren C=C-Bindung auch eine oder beide Einfachbindungen des Dien-Teils sterisch in der gewünschten Weise festgelegt sind.



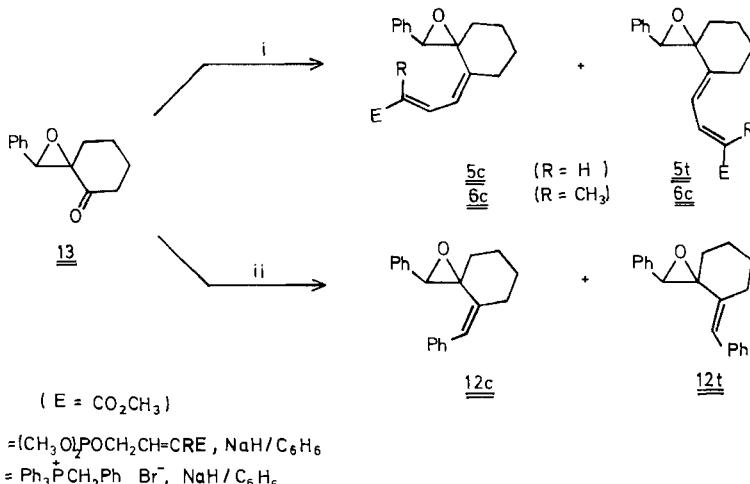
Während als Ausgangsverbindungen mit *cis*-Geometrie der zum Oxiranring benachbarten σ -Bindung die Spirooxirane **5c** und **6c** dienten, haben wir zur Fixierung der anderen Einfachbindung die Tatsache ausgenutzt, daß bei den Ringerweiterungsreaktionen die Doppelbindungen auch Teil eines aromatischen Ringes sein können¹¹⁾; d. h. in den Systemen **7**–**11** besteht aus diesem Grunde ebenso wie in dem Spirooxiran **12c** trotz freier Drehbarkeit *de facto* eine *s-cis*-Fixierung dieser Einfachbindung. Besonders günstige Voraussetzungen liegen in dem Phenanthren-Derivat **11** vor, in dem die Dien-Einheit nicht nur wie in **12c** eindeutig *cis*-fixiert ist, sondern auch Planarität gewährleistet wird.

Wir berichten in dieser Mitteilung über Synthese und thermisch induzierte Ringerweiterungsreaktionen der genannten Butadienyloxiran-Derivate, wobei zum Vergleich die Umwandlungen einiger (3E)-konfigurierter Epoxyhexadiene mit einbezogen werden. Für die Siebenringprodukte von **5c** und **6c** haben wir anhand von stereochemischen Informationen erstmals Hinweise für den – theoretisch erwarteten¹²⁾ – conrotatorischen Verlauf der 8e-Cyclisierungen vom Typ **2cc** → **4** erhalten.

Synthese der Ausgangsverbindungen

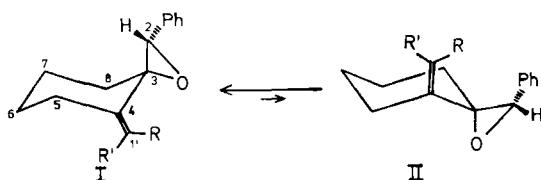
Als Schlüsselsubstanz für die Herstellung der Spirooxirane **5**, **6** und **12** diente 2-Benzylidencyclohexanon-oxid (13), welches von uns schon in anderem Zusammenhang mit gutem Erfolg zur Synthese von verschiedenen Methylenoxaspiro[2. n]alkanen eingesetzt worden ist^{3b)}. Wegen der relativ geringen Carbonylaktivität des Ketons mußte die Olefinierung zu den estersubstituierten Epoxyhexadienen **5** und **6** mit den entsprechenden Phosphonat-Anionen (Horner-Wittig-Variante) durchgeführt werden, obwohl dabei mit einer bevorzugten Bildung der für unsere Zwecke unerwünschten *trans*-Isomeren t

zu rechnen war. Überraschenderweise entstand jedoch im Falle von **5** immerhin ein 1:7-Gemisch von **5c/5t**, während bei der Reaktion zu **6** beide Diastereomeren in etwa gleichem Verhältnis anfallen. Durch Kombination von Säulenchromatographie und fraktionierter Kristallisation ist es gelungen, alle vier Verbindungen in reiner Form zu isolieren.



Aufgrund der höheren Reaktivität des Benzylidentriphenylphosphorans konnte die Darstellung der diphenylsubstituierten Spirooxirane **12** direkt durch Wittig-Olefinierung von **13** durchgeführt werden. Hierbei wird in einer Gesamtausbeute von ca. 70% ein Gemisch der *(Z)*/*(E*)-Isomeren gebildet, in welchem die *cis*-Verbindung **12c** im Verhältnis 1:3.7 enthalten ist.

Die konfigurative Zuordnung der Isomerenpaare **5c/5t**, **6c/6t** und **12c/12t** ist durch 250-MHz-Protonenresonanzspektren eindeutig abgesichert. Wie an anderer Stelle für strukturanaloge Verbindungen ausführlich diskutiert^{3b}, liegt dieses Spiro-System bevorzugt in einer Konformation vor, in welcher der Ringsauerstoff die äquatoriale Position einnimmt (vgl. Struktur **I**). Für die stereochemische Festlegung gelten nun die folgenden Kriterien (vgl. Tab. 1): (a) Das Oxiranproton 2-H wird durch eine *syn*-ständige $\text{C}=\text{C}$ -Bindung oder durch einen Phenylring entschirmt; d. h. bei den *cis*-Verbindungen erscheinen diese Signale bei tieferem Feld ($\Delta\delta = 0.20 - 0.27$ ppm). (b) Ebenfalls entschirrend wirkt sich der magnetische Einfluß des Oxiranrings auf räumlich benachbar- te Kerne aus. Während in den *cis*-Verbindungen (**5c** und **6c**) für 2'-H Tieffeldverschie- bungen von 0.66 und 0.55 ppm registriert werden, absorbieren die Wasserstoffe an



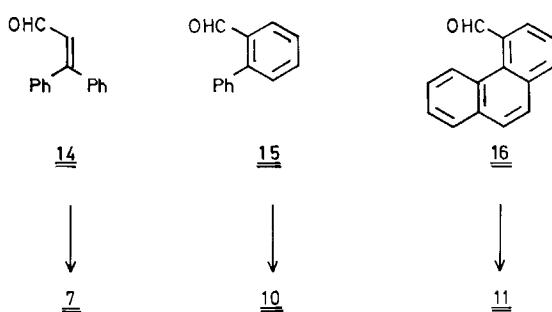
C-1' in den *trans*-Isomeren bei kleinerer Feldstärke ($\Delta\delta = 0.36 - 0.39$ ppm). In diesen Fällen wird also der diamagnetische Anisotropieeffekt des Dreiringsystems durch den Einfluß des Heteroatoms überkompensiert¹³⁾.

Tab. 1. Ausgewählte ^1H -NMR-Daten der Spirooxirane **5**, **6** und **12** (CDCl_3 , 250 MHz)

	2-H ($\Delta\delta$)	1'-H ($\Delta\delta$)	δ-Werte ($\Delta\delta$)	2'-H ($\Delta\delta$)	J (Hz) $J_{1',2'}$	$J_{2',3'}$
5c	3.99 (-0.27)	5.99 (+0.36)		8.23 (-0.66)	11.5	15.5
5t	3.72	6.35		7.57	11.8	15.0
6c	4.06 (-0.26)	6.17 (+0.36)		8.07 (-0.55)	11.8	-
6t	3.80	6.53		7.52	12.0	-
12c	3.75 (-0.20)	6.35 (+0.39)		-	-	-
12t	3.95	6.74		-	-	-

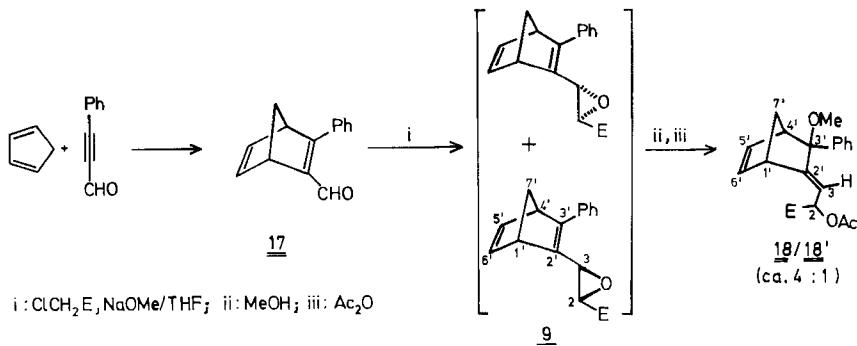
Obwohl bei der Synthese der Epoxyhexadiene **5/6** nicht nur Isomere bezüglich der exocyclischen Doppelbindung entstehen können (also **c** und **t**), sondern auch bezüglich der terminalen C=C-Bindung, wurden von letzteren nur diejenigen mit (*E*)-Anordnung der Estergruppe nachgewiesen. Die Konfigurationsbestimmung für **6c/6t** erfolgte hierbei an Hand der Kopplungskonstanten zwischen einem ^{13}C -Kern der Carbonylgruppe und dem benachbarten Proton: Die Werte von jeweils ca. 7 Hz entsprechen vollauf der für *trans*-1-Methylcrotonsäure ermittelten Konstanten (7.4 Hz)¹⁴⁾.

Die Oxiran-Derivate **7**, **10** und **11** sind durch Darzens-Reaktion der entsprechenden Aldehydvorstufen **14/15/16** mit Chloressigsäure-methylester problemlos zugänglich.

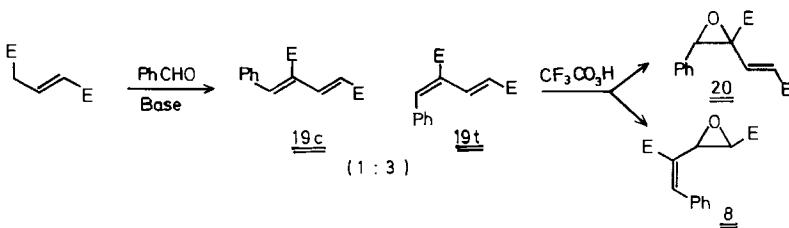


Die auf gleichem Wege durchgeführte Synthese des Norbornadienyloxirans **9** war insofern etwas schwieriger, als sich das gewünschte, im Rohgemisch zu ca. 70% vorhandene Epoxid gegenüber allen Reinigungsoperationen als äußerst instabil erwies¹⁵⁾. Zur Charakterisierung wurde die Tatsache ausgenutzt, daß Methanol schon bei Raumtemperatur an die Vinyloxiran-Einheit angelagert wird und das entstehende 1,4-Addukt ein kristallines Acetat bildet (**18**). Nach der ^1H -NMR-Analyse dieses Reaktionsproduktes

liegt **18** in zwei diastereomeren Formen im Verhältnis ca. 4:1 vor. Da die Signale der einzelnen Protonen selbst bei 250 MHz nur äußerst kleine Unterschiede aufweisen ($\Delta\delta = 0 - 0.1$ ppm; vgl. Exp. Teil), handelt es sich hierbei sicherlich nicht um Isomere bezüglich der C-3'-Substituenten¹⁶ oder der exocyclischen Doppelbindung¹⁸, sondern um Verbindungen mit unterschiedlicher Konfiguration an C-2. Aus der Tatsache, daß zwei isomere Acetate nachgewiesen werden, folgt zwingend, daß auch die Glycidester-Synthese mit **17** zu zwei unterschiedlich konfigurierten Norbornadienyloxiranen **9** – ebenfalls im Verhältnis ca. 4:1 – führt. Dieser Befund ist für den Mechanismus der weiter unten diskutierten Ringerweiterung von **9** von Bedeutung.



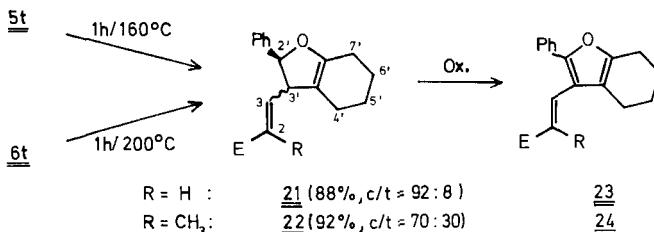
Die Synthese von **8** geht aus von dem Dien **19t**, welches zusammen mit dem Isomeren **19c** bei der Kondensation von Glutaconsäure-dimethylester mit Benzaldehyd im Verhältnis ca. 3:1 gebildet wird^{3a}. Die Epoxidierung des durch präparative DC rein erhaltenen Butadiens **19t** mit Trifluoroperessigsäure in Na_2HPO_4 -gepufferter Methylenchloridlösung führt – in allerdings nur mäßiger Ausbeute (ca. 40%) – zu den beiden, durch Schichtchromatographie trennbarren Regioisomeren **20** und **8**, von denen letzteres im Verhältnis 3:1 überwiegt²⁰.



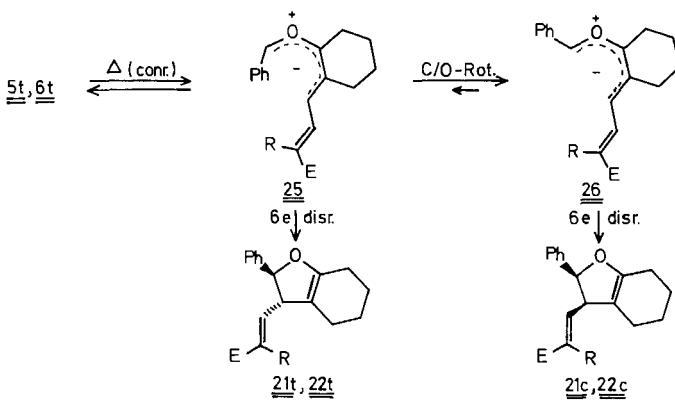
Ringerweiterungsreaktionen

Ähnlich wie im Falle der analog substituierten, jedoch in 3,4-Position nicht überbrückten Epoxyhexadiene⁶ wandeln sich die Spirooxirane **5t/6t** beim Erhitzen in Isooctan oberhalb 160°C in ein *cis/trans*-Gemisch anellierter 2,3-Dihydrofuranen (**21** und **22**) um. Nach chromatographischer Abtrennung des höhermolekularen Materials werden die *cis/trans*-Isomeren **21** (92:8) mit 88% Ausbeute isoliert, die Isomeren **22**

(70:30) zu 92%. Da eine saubere Trennung der Produkte – u. a. wegen ihrer Instabilität bei längerer Verweildauer an SiO_2 oder Al_2O_3 – nicht gelang, wurden die Diastereomerenpaare durch Oxidation mit Chloranil in die Furan-Derivate **23** bzw. **24** übergeführt (Strukturdaten für **21**–**24** vgl. Exp. Teil).



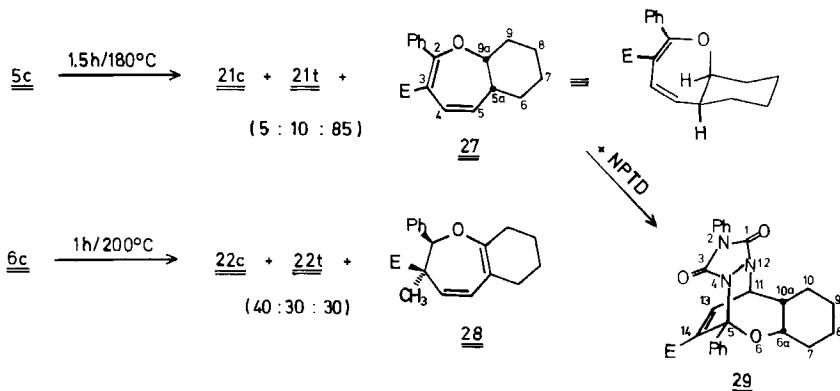
Die bevorzugte Bildung der Dihydrofurane mit *cis*-Stellung der Substituenten an C-2'/C-3' ist im Einklang mit den Ergebnissen ausführlicher Untersuchungen zur Ringerweiterung von Vinyloxiranen³⁾: Einleitender Schritt ist hierbei die C/C-Spaltung des Oxiranrings unter Bildung der konjuguierten Carbonyl-Ylide **25**, welche den disrotatorischen 6e-Ringschluß zu den *trans*-Dihydrofuranen **21t/22t** weniger rasch eingehen als die C/O-Rotation zu den energetisch günstigeren *exo,endo*-Dipolen **26**; 1,5-dipolare Elektrocyclisierung liefert sodann das jeweils als Hauptprodukt entstandene *cis*-2,3-Dihydrofuran (**21c/22c**).



Ausgehend von den (*Z*)-Epoxyhexadienen **5c/6c** entsteht beim Erhitzen auf 180–200°C jeweils ein Gemisch, das neben den Dihydrofuranen **21/22** die Dihydrooxepin-Derivate **27** und **28** enthält. Während im Falle von **5c** das siebengliedrige Produkt im Verhältnis ca. 6:1 ganz deutlich dominiert, beträgt der Anteil bei der Reaktion von **6c** nur 3:7.

Obwohl das Thermolysehauptprodukt von **5c** auch nach wiederholter Chromatographie nur im Gemisch mit **21** erhalten werden konnte, ließ die Analyse der $^1\text{H-NMR}$ -Daten an der Dihydrooxepin-Struktur **27** wenig Zweifel. Hierbei haben Doppelresonanzexperimente nicht nur die Zuordnung der Signale der Protonen des Heterocycles

gestützt, sondern auch Hinweise auf die *cis*-Verknüpfung der beiden Ringsysteme ergeben: der Kopplungswert von <1 Hz zwischen 5a-H und 9a-H ist nur mit einer *cis*-Geometrie vereinbar (Interplanarwinkel 60–80°; bei *trans*-Stellung: 160–180°). An Hand der Kopplungskonstanten zwischen den beiden Methin-Wasserstoffen und den jeweils benachbarten Methylen-Protonen ließ sich zudem ableiten, daß 9a-H in der Vorzugs konformation von **27** äquatorial und 5a-H axial angeordnet sein müssen, da nur 5a-H eine für axiale Kerne typische Aufspaltung von 12 Hz aufweist²¹.



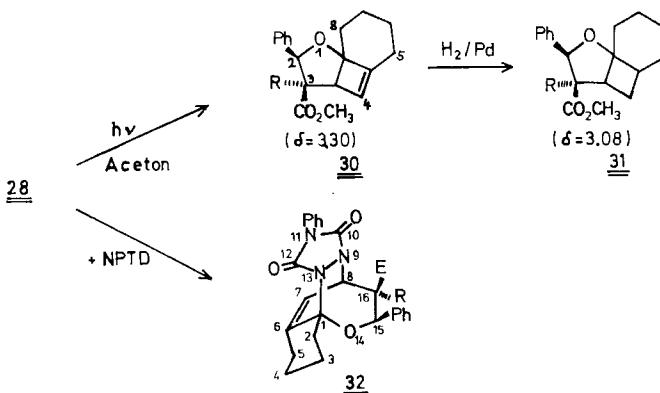
Zur weiteren Absicherung der Konstitution von **27** diente das Diels-Alder-Addukt **29**, das bei der Umsetzung des Rohthermolysats von **5c** mit *N*-Phenyltriazolindion (NPTD) praktisch quantitativ gebildet wird.

Die bei 247 °C schmelzende Verbindung ist an Hand der physikalischen Daten als 1:1-Additionsverbindung ausgewiesen und strukturell abgesichert. Von den $^1\text{H-NMR}$ -Daten erwähnenswert ist die Kopplungskonstante der Brückenwasserstoffe an C-6a und -10a ($\delta = 3.85$ bzw. 2.1), welche mit einem Wert von 3.5 Hz die auch für **27** abgeleitete *cis*-Geometrie der Ringverknüpfung klar bestätigt (Interplanarwinkel für *cis/trans*-Anordnung: 30–50°/150–160°). Nicht gesichert ist hingegen die Stellung des Cyclohexanrings bezüglich der C=C-Brücke: Auf Grund von Modellbetrachtungen erscheint jedoch der zum *endo*-Produkt führende Angriff des Dienophils wahrscheinlicher.

Da die chromatographische Auftrennung des Thermolysegemisches von **6c** nicht gelang, haben wir zur Entfernung der Dihydrofuranen **22** deren Photolabilität bei der Anregung mit Licht der Wellenlänge > 280 nm ausgenutzt: Während unter diesen Bedingungen das Dihydrooxepin **28** weitgehend stabil ist, reagieren die Dihydrofuranen **22** zu höhermolekularen Verbindungen unbekannter Struktur. Durch anschließende Chromatographie wird **28** in über 95proz. Reinheit erhalten.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des anellierten Heterocyclus weist für die Ringprotonen erwartungsgemäß Signale für drei Protonensorten auf: Ein AB-Quartett bei $\delta = 5.75/5.67$ (4-H/5-H) und ein Singulett bei $\delta = 4.87$ (2-H). Die aus mechanistischen Gründen besonders interessierende Konfiguration an C-2 und C-3 in **28** war allerdings auf direktem Wege nicht bestimmbar, da wegen der konformativen Beweglichkeit des bicyclischen

schens Systems – im Gegensatz z. B. zu der Situation in 2,3-Dihydrofuranen³⁾ – keine Beziehung zwischen der chemischen Verschiebung der Methyl- bzw. Esterprotonen und der relativen Anordnung des Phenylrings besteht. Eine solche Beziehung existiert aber in dem relativ starren Tetrahydrofuran-Derivat **30**, das bei der Aceton-sensibilisierten Belichtung von **28** mit ca. 30% Ausbeute gebildet wird. Im ¹H-NMR-Spektrum dieses Photoisomeren wird das Signal der Ester-Wasserstoffe bei $\delta = 3.30$, das der entsprechenden Kerne in dem Dihydro-Produkt **31** sogar bei $\delta = 3.08$ registriert. Diese für „normale“ Verbindungen ungewöhnlich hohe Lage der Signale ist auf den diamagnetischen Anisotropieeffekt des Phenylrings zurückzuführen^{3,22)} und kann somit als guter Hinweis auf die *cis*-Stellung der beiden Gruppen gewertet werden.

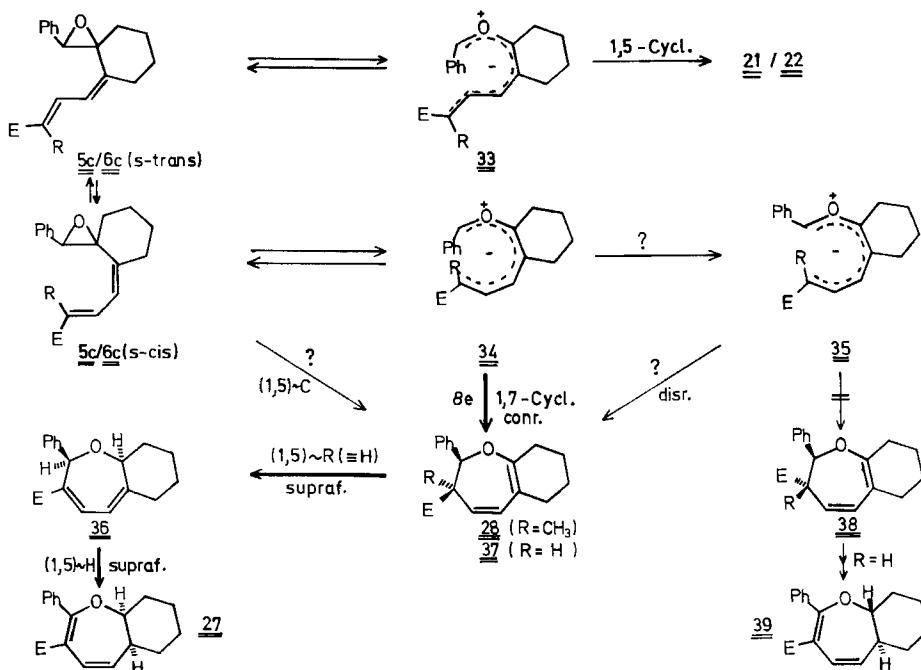


Eine eindeutige Bestätigung der *cis*-Konfiguration von Phenyl- und Estergruppe erbrachte schließlich die Röntgenstrukturanalyse des aus **28** durch Umsetzung mit *N*-Phenyltriazolindion gewonnenen Cycloaddukts **32**²³⁾. Damit ist gesichert, daß auch in dem Dihydrooxepin die formulierte Konfiguration vorliegt.

Für die stereospezifische Bildung der beiden Dihydrooxepine **27** und **28** bietet sich ein Mechanismus an, bei dem jeweils das *s-cis*-Konformere von **5c/6c** zunächst unter conrotatorischer Öffnung des Oxiranrings (4e-Prozeß) zu dem konjugierten Carbonyl-Ylid **34** reagiert und dieses anschließend Ringschluß zu den Dihydrooxepinen **28** bzw. **37** ein geht (vgl. Schema 2). Im Einklang mit der Theorie verläuft die 1,7-dipolare Elektrocyclisierung als 8e-Prozeß ebenfalls conrotatorisch¹²⁾. Daß im Falle R = H das Produkt **37** unter den Reaktionsbedingungen nicht stabil ist und eine rasche Bindungsisomerisierung zu **27** erleidet, beeinträchtigt die Interpretation nicht: Unter der sicherlich zutreffenden Annahme, daß die beiden (1,5)-H-Verschiebungen suprafacial erfolgen^{24,25)}, repräsentiert die relative Anordnung der Brückenwasserstoffe in **27** exakt die Geometrie, welche auch in **37** von ihnen eingenommen wurde. Im Ergebnis hat also ein zweifacher Chiralitäts-Transfer unter Retention der Konfiguration stattgefunden.

Als mechanistische Alternative halten wir eine sigmatrope (1,5)-C-Verschiebung **5c/6c** \rightarrow **37/28** für wenig wahrscheinlich, da die Isomerisierung in dem gleichen Temperaturbereich erfolgt wie die Bildung der Dihydrofuranen **21/22**²⁶⁾. Wenig plausibel erscheint auch die Sequenz über den rotameren Dipol **35**, bei welcher angenommen wer-

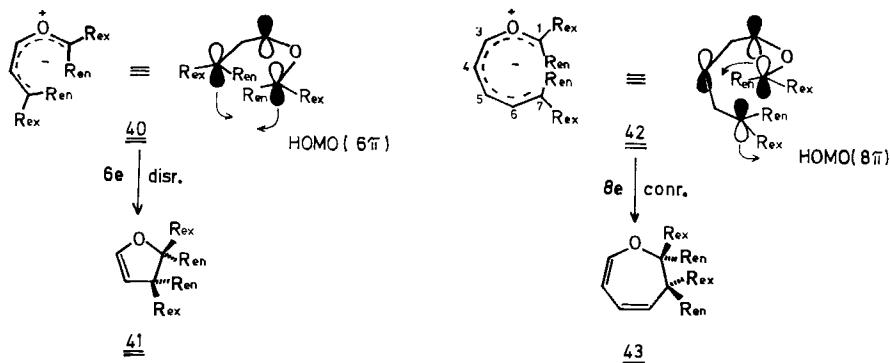
Schema 2



den müßte, daß die 1,7-Cyclisierung ausschließlich als elektronisch ungünstiger – durch sterische Faktoren in keiner Weise favorisierter – disrotatorischer Prozeß abläuft; für die Entstehung von **38** oder **39** liegen keine Hinweise vor.

Es ist überraschend, daß die C/O-Rotation im Sinne **34** → **35** offensichtlich nicht mit dem Ringschluß zu **28/37** konkurriert kann; im Falle der Vinyloxiran-Dihydrofuran-Isomerisierung verläuft diese Reaktion in den meisten Fällen rascher als die 1,5-dipolare Cyclisierung (vgl. dazu auch die Diskussion zur Umwandlung **5t/6t** → **21/22**). Diese Diskrepanz kann auf der Basis der Grenzorbital-Theorie folgendermaßen gedeutet werden⁹⁾: Sowohl der Ringschluß von 2-Oxapentadienyl-Dipolen als auch der von 2-Oxaheptatrienyl-Dipolen lassen sich als pericyclische Prozesse klassifizieren, die aus Symmetriegründen bevorzugt disrotatorisch (Typ **40** → **41**) oder conrotatorisch ablaufen (Typ **42** → **43**)^{4a,25)}. Bezüglich der Geometrie der Übergangszustände folgt daraus zwingend, daß eine durch sperrige *endo*-Substituenten (R_{en}) erzwungene Verdrillung des π -Systems für die 6e-Reaktion äußerst nachteilig sein sollte – und damit die C/O-Rotation an Gewicht gewinnt –, während im Falle der 8e-Cyclisierung durch die helixartige Geometrie eher eine effektivere Überlappung der in Frage kommenden Orbitallappen gewährleistet wird²⁸⁾ (der mit der Abweichung von der Planarität verbundenen Destabilisierung des Konjugationssystems kommt sicherlich nur geringe Bedeutung zu).

Im Hinblick auf den Befund, daß ein sterisch anspruchsvoller Substituent an C-1 keinen Einfluß auf die Stereochemie der Dihydrooxepin-Bildung hat, ist es bemerkens-

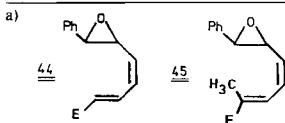


wert, daß die Tendenz zur 1,7-Cyclisierung durch eine (Z)-Methylgruppe an C-7 dennoch drastisch verringert wird: Das Verhältnis 5-/7-Ring beträgt für **5c** ca. 1:6, für **6c** hingegen 5.7:1. Obwohl hierbei eine ungünstigere Geometrie für die 8e-Reaktion nicht auszuschließen ist (in diesem Sinne wurden z. B. von Sharp die Ergebnisse diverser Cyclisierungsreaktionen von $\alpha,\beta;\gamma,\delta$ -ungesättigten Diazoverbindungen^{7a)} und (*o*-Alkenylaryl)diazoalkanen diskutiert³¹⁾), halten wir eine durch die Methylgruppe bewirkte Verschiebung des Konformerengleichgewichts von **5c/6c** auf die Seite der *s-trans*-Isomeren (vgl. Schema 2) für wahrscheinlicher; bei vergleichbarer Geschwindigkeit der C/C-Ringöffnungsreaktionen sollte dadurch der Anteil der von **33** abgeleiteten Produkte ansteigen.

Die Bedeutung der Lage des Konformerengleichgewichts für das Reaktionsergebnis wird auch deutlich beim Vergleich der relativen Ausbeuten an Dihydrofuranen und Dihydrooxepinen ausgehend von **5c/6c** einerseits und den nicht-überbrückten Butadienyloxiranen **44/45** andererseits. Im Einklang mit der Erwartung ist das Verhältnis von 7- zu 5-Ringprodukten im Falle der sterisch partiell fixierten Derivate (**5c/6c**) um den Faktor ca. 5 größer (Tab. 2).

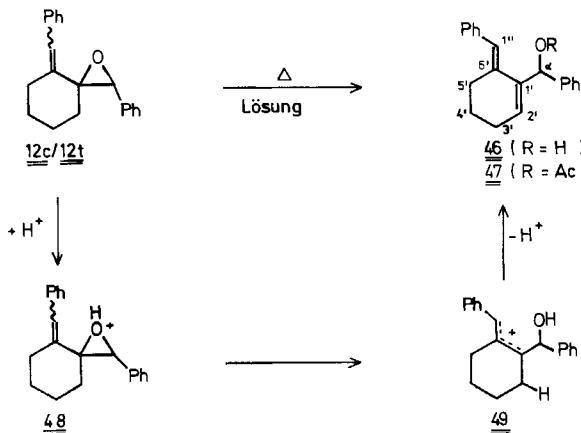
Tab. 2. Verhältnis der Fünfring- und Siebenringprodukte bei der Thermolyse der Epoxyhexadiene **5c/6c** und **44/45^{a)}**

Epoxyhexadien	Ausbeute an Ringschlußprodukten	Verhältnis Dihydrooxepine/Dihydrofuran
44^{a)}	80%	1.2:1 ⁶⁾
5c	75%	5.7:1
45^{a)}	60%	1:11.5 ⁶⁾
6c	75%	1:2.3

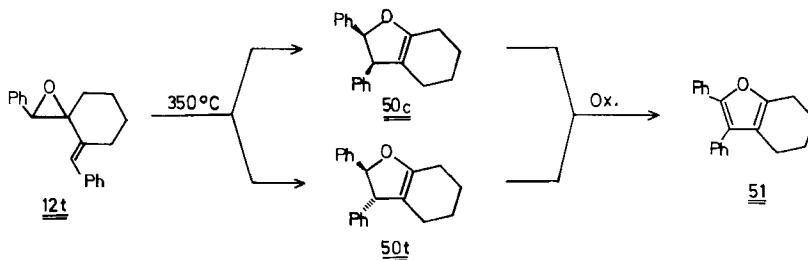


Im Gegensatz zu den Spiroepoxiden **5/6** führt das Erhitzen der Styryloxiran-Derivate **7–11** in Lösung zu keinen definierten Produkten, sondern oberhalb ca. 200°C lediglich zu einem komplexen Gemisch höhermolekularen Materials. Die Diphenylverbin-

dungen **12c, t** verhalten sich insofern anders, als beide Isomere extrem reaktiv gegenüber Säurespuren sind. Beim Erwärmen von **12c, t** in Lösungsmitteln wie Brombenzol oder Isooctan, die vorher nach üblichen Methoden gereinigt worden waren, bildet sich schon bei ca. 80 °C in beiden Fällen ein Produkt, dem auf Grund der ¹H-NMR-Daten die Struktur des Alkohols **46** zuzuordnen ist. Zur weiteren Charakterisierung wurde **46** in das kristalline Acetat **47** übergeführt.



Da beide Diastereomeren von **12** bei dieser Reaktion das gleiche Produkt liefern, ist eine – auch aus theoretischer Sicht wenig wahrscheinliche³²⁾ – einstufige (1,3)-H-Verschiebung für die Bildung von **46** auszuschließen³³⁾. Als plausiblen Mechanismus schlagen wir eine Sequenz über die protonierten Zwischenstufen **48** und **49** vor, bei der die letztere wegen der Möglichkeit zur C/C-Rotation im Allylteil die Konfiguration in **46** bestimmt. Obwohl eindeutige Kriterien für die Zuordnung bislang noch fehlen, besteht wenig Zweifel, daß die Phenylgruppe an C-1'' die sterisch günstige *trans*-Position einnimmt.

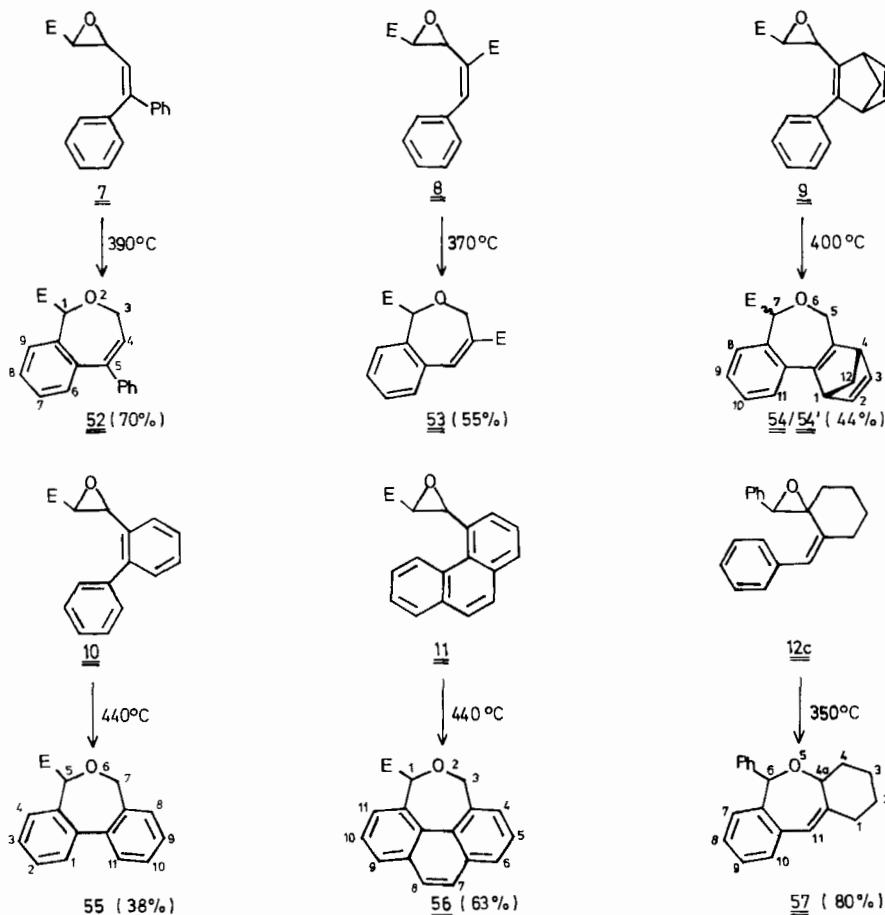


Die bei der Lösungsmittel-Thermolyse der Verbindungen **7 – 12** unvermeidbaren katalytischen Effekte lassen sich unter den Bedingungen der Kurzzeitthermolyse weitgehend unterdrücken. Während auf diese Weise das *trans*-Benzyliden-Derivat **12t** erwartungsgemäß zu den anellierten Dihydrofuranen **50c/50t** reagiert (Verhältnis ca. 7:3; Struktursicherung durch oxidative Überführung in das Furan **51**), gehen alle ande-

ren Oxiran-Derivate die gewünschte Ringerweiterung zu Siebenring-Produkten ein³⁵⁾; die Ausbeuten an isolierten Produkten variieren dabei von knapp 40 bis 80%.

Die für einen vollständigen Umsatz der *cis*-Styryloxirane 7 – 11 und 12c erforderlichen Temperaturen richten sich vor allem danach, ob bei der Ringerweiterung nur ein Phenylring partizipiert (350 – 400 °C) oder ob beide Doppelbindungen der Dien-Einheit Teil eines aromatischen Systems sind (440 °C).

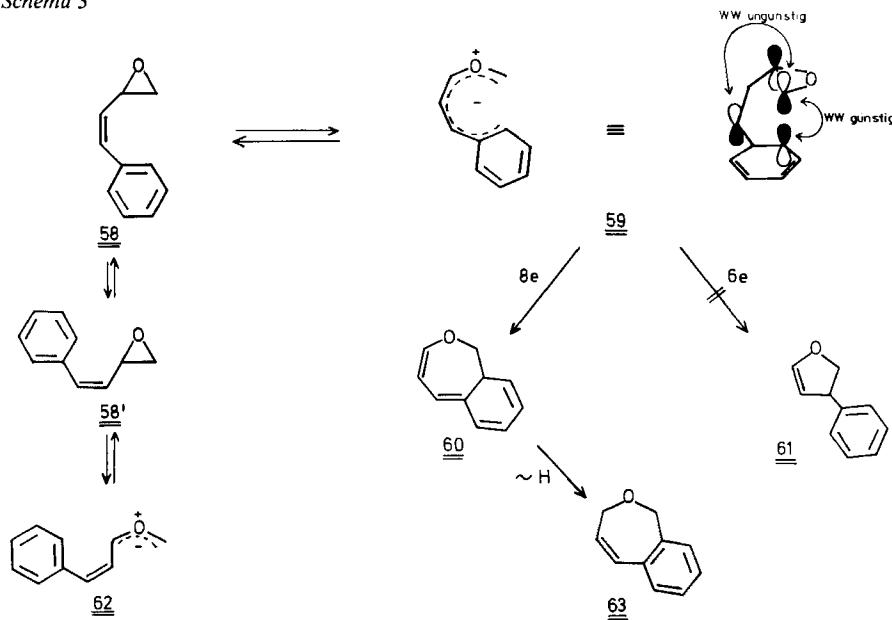
Die Strukturen der mit Ausnahme von 54 kristallinen Dihydrooxepin-Derivate 52 – 57 ergeben sich zweifelsfrei aus den im experimentellen Teil angegebenen analytischen Daten, wobei naturgemäß den ¹H- und (für 52, 53, 54 und 55) den ¹³C-NMR-Spektren besondere Beweiskraft zukommt. Ein wesentliches Indiz für die mit der Wanderung eines aromatischen Wasserstoffatoms verbundene Benzoanellierung der ring-erweiterten Isomeren folgt u. a. zwingend aus dem Befund, daß die aus den Spektren abzuleitende Anzahl der aliphatischen, olefinischen und aromatischen Protonen ebenso wie die der quartären, tertiären und sekundären C-Atome nur mit den Siebenring-Strukturen vereinbar ist.



Bei der Thermolyse des Norbornadienyloxirans **9** entsteht ein 1:1-Gemisch der Isomeren **54/54'**, in denen die C-7-Estergruppe *syn*- bzw. *anti*-ständig zur Methylenbrücke des anellierten Bicyclus angeordnet ist. Wegen der außerordentlich ähnlichen NMR-Daten ließ sich eine strukturelle Unterscheidung zwischen den beiden Diastereomeren jedoch nicht treffen. Ebenfalls noch unbekannt ist die relative Anordnung der Phenylgruppe bezüglich 4a-H in dem aus **12c** als einzigmem Thermolyseprodukt entstandenen Dihydrooxygen **57**.

Im Unterschied zu den Ergebnissen mit den (Z)-Epoxyhexadienen **5c/6c** reagieren die (Z)-Styryloxirane **7 – 11** und **12c** ausschließlich zu Siebenringprodukten. Das Ausbleiben von Derivaten des Dihydrofuran in diesen Fällen ist offensichtlich darauf zurückzuführen, daß in der letzteren Verbindungsklasse nicht nur die zentrale C=C-Bindung des Butadienyloxiran-Systems (Z)-Konfiguration besitzt (wie in **5c** und **6c**), sondern die Konformation der Butadien-Einheit wegen der Phenylring-Beteiligung *de facto* ebenfalls *cis*-fixiert ist; für **12c** führt die zusätzliche Überbrückung zu einer vollständigen geometrischen Festlegung der Homotrieneinheit (dieser Umstand dürfte der Grund für die hohe Ausbeute an dem Dihydrooxygen **57** sein). Durch die Einschränkung der Flexibilität können aus **7 – 11** durch C/C-Spaltung des Oxiranrings nur dipolare Zwischenstufen der allgemeinen Struktur **59** bzw. **62** hervorgehen (vgl. das für den Grundkörper **58** formulierte Schema 3), von denen die erstere das einzige mögliche Ringöffnungsprodukt der Spiroverbindung **12c** ist. Für Cyclisierungsreaktionen ist nun von Bedeutung, daß ohne weitere energetisch aufwendige³⁶ C/C-Rotationen ein Ringschluß zu Dihydrofuranen (Typ **61**) nur über dasjenige Ylid möglich ist (**59**), welches auch zur 1,7-Cyclisierung befähigt ist. Das interessante Ergebnis dieser Untersuchun-

Schema 3



gen ist nun der Befund, daß bei einer direkten Konkurrenz der beiden elektrocyclischen Prozesse nur die zu Dihydrooxepinen führende 8e-Reaktion beobachtet wird (das primäre Cyclisierungsprodukt der Struktur **60** wandelt sich hierbei unter (1,5)-H-Wanderung rasch in das 1,3-Dihydro-2-benzoxepin **63** um). Dieser Befund ist umso bemerkenswerter, als die Ringerweiterungsreaktion unter Entaromatisierung des Phenylrings erfolgt³⁷⁾. Analoge 1,7-dipolare Cyclisierungen wurden indes auch mehrfach bei entsprechend strukturierten Diazoverbindungen^{7b)} und Nitril-Yliden beobachtet^{10,39)}.

Eine mögliche Erklärung für die Periselektivität der Elektrocyclisierung von **59** geht von der plausiblen Annahme aus, daß – analog zu **42** (s. o.) – der konjugierte Dipol aus sterischen Gründen in verdrillter Form vorliegt, und daß damit die stereoelektronischen Voraussetzungen für die conrotatorische 1,7-Cyclisierung (zu **60**) ganz erheblich günstiger sind als die für den disrotatorischen 1,5-Ringschluß (zu **61**).

Obwohl für die Umwandlung **58** → **60** prinzipiell auch ein einstufiger Prozeß im Sinne einer (1,5)-C-Verschiebung in Frage käme, halten wir diese Möglichkeit für wenig wahrscheinlich. Im Falle des Norbornadienyl-Derivats **9** gibt es sogar konkrete Hinweise gegen die Alternative: Der Befund, daß ausgehend von dem 1:4-Gemisch der diastereomeren Oxirane ein 1:1-Gemisch der *syn*-/*anti*-Dihydrooxepine **54**/**54'** gebildet wird, kann nur zugunsten einer achiralen Zwischenstufe vom Typ **59** interpretiert werden.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für großzügige Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Schmpp. (unkorr.): Apparat Tottoli (Fa. Büchi) und Monoscop IV (Fa. Bock). – IR-Spektren: Perkin Elmer PE 125, Perkin Elmer 457 Infracord. – UV-Spektren: Zeiss RPQ 20H/C und DMR 21. – NMR-Spektren: Varian A 60D, Varian EM 390, Bruker HX 180, Bruker WM 250, Bruker WM 270, Bruker HX 360 (bei ¹H-NMR Tetramethylsilan interner Standard). – Massenspektren: Atlas CH-4, Varian MAT SW 1-B (Ionisierungsenergien 70 eV). – Säulenchromatographie: SiO₂ 0.05 – 0.20 mm (Woelm), 0.063 – 0.20 mm (Macherey & Nagel); Al₂O₃ Woelm 200 (neutral). – Präparative Schichtchromatographie (präp. DC): SiO₂ P/UV₂₅₄ (Macherey & Nagel), 20 × 20 × 0.2 cm.

(2E,4E und 4Z)-4-(2-Phenyl-1-oxaspiro[2.5]oct-4-yliden)-2-butensäure-methylester (5c und 5t): Zu einer Suspension aus 240 mg (10 mmol) Natriumhydrid in 100 ml wasserfreiem Benzol wird unter Eiskühlung und intensivem Rühren langsam eine Lösung aus 2.5 g (10 mmol) 4-(Dimethoxyphosphoryl)-2-pentensäure-methylester⁴⁰⁾ in 15 ml Benzol getropft. Das Reaktionsgemisch wird weitere 12 h intensiv gerührt, wobei die Lösung langsam auf Raumtemp. erwärmt wird. Nach Zugabe von 2.02 g (10 mmol) 2-Phenyl-1-oxaspiro[2.5]octan-4-on (2-Benzyliden-cyclohexanon-oxid) (**13**)⁴¹⁾ in 50 ml wasserfreiem Benzol wird die Temp. des Reaktionsgemisches innerhalb von 2 h auf 60°C erhöht und 4 h bei dieser Temp. belassen. Nach Abkühlung der Lösung wird die organische Phase mit Wasser gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. erfolgt chromatographische Abtrennung der Reaktionsprodukte (Al₂O₃, 60 × 4 cm, Cyclohexan/Ether 1:1). Die erste Fraktion besteht aus 300 mg reinem **5t**. Die nächsten Fraktionen enthalten neben **5t** in immer größer werdendem Anteil das (Z)-Isomere **5c**. Schließlich wird eine Fraktion isoliert, die 50 mg reines **5c** enthält. Aus der zweiten Fraktion scheiden sich aus *n*-Hexan/Methylenchlorid 1.5 g **5t** kristallin ab. Eindampfen der

Mutterlauge i. Vak. und erneute Aufnahme in *n*-Hexan liefert nach Animpfen 200 mg reines **5c**. Ausb. 1.80 g (63%) **5t**, 0.25 g (9%) **5c**.

5t: Schmp. 86 °C (*n*-Hexan/Methylenchlorid). – IR (KBr): 3060, 3030, 2960, 2950, 2860, 1785, 1720, 1710, 1700, 1640, 1605, 1495, 1450, 1445, 1440, 1265, 1225, 1045, 980, 955, 900, 880, 875, 755, 700, 545 cm⁻¹. – UV (Ethanol): λ_{max} (ε) = 278 (30900), 222 nm (7200, sh). – ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz, Bezifferung wie in Formel **5c**): δ = 7.2 – 7.4 (Ph), 7.57 (2'-H), 6.35 (1'-H), 5.92 (3'-H), 3.75 (OCH₃), 3.72 (2-H), 3.16 (5e-H), 2.08 (5a-H), 1.1 – 1.9 (6-/7-/8-H); $J_{1',2'} = 11.8$, $J_{1',5a} = 1.7$, $J_{2',3'} = 15.0$ Hz.

5c: Schmp. 82 °C (*n*-Hexan). – IR (KBr): 3080, 3030, 3010, 2960, 2930, 2850, 1715, 1705, 1630, 1610, 1595, 1455, 1435, 1320, 1305, 1280, 1265, 1245, 1190, 1180, 1155, 1140, 1130, 1110, 990, 970, 900, 875, 760, 725, 700, 625, 590, 470 cm⁻¹. – UV (Ethanol): λ_{max} (ε) = 275 nm (31300). – ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz, Bezifferung wie in der Formel): δ = 8.23 (2'-H), 7.3 – 7.6 (Ph), 5.99 (1'-H), 5.79 (3'-H), 3.99 (2-H), 3.78 (OCH₃), 2.52 (5e-H), 2.34 (5a-H), 1.2 – 1.9 (6-/7-/8-H); $J_{1',2'} = 11.5$, $J_{1',5a} = 0.8$, $J_{2',3'} = 15.5$ Hz.

C₁₈H₂₀O₃ (284.4) Ber. C 76.03 H 7.09 **5t**: Gef. C 75.86 H 6.98

5c: Gef. C 75.89 H 7.07

(*2E,4E* und *4Z*)-2-Methyl-4-(2-phenyl-1-oxaspiro[2.5]oct-4-yliden)-2-butensäure-methylester (**6t** und **6c**): Zu einer Suspension aus 240 mg (10 mmol) Natriumhydrid in 100 ml wasserfreiem Benzol werden bei Raumtemp. langsam 2.22 g (10 mmol) 4-(Dimethoxyphosphoryl)-2-methyl-2-pentensäure-methylester, hergestellt in 75proz. Ausb. durch 0.5 h Erhitzen unter Rückfluß von äquimolaren Mengen 4-Brom-2-methyl-2-pentensäure-methylester⁴² und Phosphorigsäure-trimethylester (Sdp. 95 °C/0.01 Torr), getropft. Nach 12 h fügt man 2.02 g (10 mmol) **13** in 50 ml Benzol hinzu und läßt weitere 4 h röhren. Nach Zugabe von 100 ml Wasser wird die organische Phase abgetrennt, mit Wasser gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Säulenchromatographie des Rohprodukts (Al₂O₃, 40 × 3 cm, Cyclohexan/Ether 1:1) liefert als Hauptfraktion ein Gemisch aus **6t** und **6c**, aus welchem sich nach Zugabe von Ether/Petrolether (1:1) bei –20 °C 1.26 g (42%) des (*E*)-Isomeren **6t** kristallin abscheiden. Der Mutterlaugenrückstand wird in wenig Hexan/Methylenchlorid (5:1) aufgenommen; nach 24 h bei –20 °C erhält man 1.14 g (38%) **6c** als farblose Kristalle.

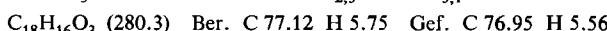
6t: Schmp. 120 °C (Ether/Petrolether). – IR (KBr): 3020, 2970, 2940, 2860, 1700, 1630, 1445, 1290, 1260, 1250, 1195, 1170, 1150, 1110, 750, 695 cm⁻¹. – UV (Ethanol): λ_{max} (ε) = 281 (33500), 222 nm (5800, sh). – ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz, Bezifferung wie in Formel **5c**): δ = 7.52 (2'-H), 7.2 – 7.4 (Ph), 6.53 (1'-H), 3.80 (2-H), 3.77 (OCH₃), 3.13 (5e-H), 2.19 (5a-H), 1.2 – 1.9 (6-/7-/8-H), 1.99 (CH₃); $J_{1',2'} = 12.0$, $J_{1',5a} = 2.0$, $J_{2',\text{CH}_3} = 1.3$ Hz. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 169.2 (C=O), 148.8 (C-4), 135.3/128.1/127.7/126.4 (s, m/m'/p/o/o' Ph), 132.7 (C-2'), 127.2 (C-3'), 115.7 (C-1'), 66.7/66.7/(C-2/-3), 51.8 (OCH₃), 29.4/29.1/26.1/24.3 (C-5/-8/-6/-7), 12.6 (C-4').

6c: Schmp. 80 °C (Hexan/Methylenchlorid). – IR (KBr): 3080, 3030, 3000, 2950, 2930, 2860, 1705, 1630, 1605, 1495, 1450, 1445, 1385, 1340, 1330, 1310, 1280, 1255, 1250, 1235, 1230, 1195, 1105, 965, 935, 920, 880, 840, 750, 700, 610 cm⁻¹. – UV (Ethanol): λ_{max} (ε) = 280 (29700), 222 nm (7000, sh). – ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 8.07 (2'-H), 7.2 – 7.6 (Ph), 6.17 (1'-H), 4.06 (2-H), 3.81 (OCH₃), 2.58 (5e-H), 2.37 (5a-H), 1.2 – 1.8 (6-/7-/8-H), 1.95 (CH₃); $J_{1',2'} = 11.8$, $J_{2',\text{CH}_3} = 1.5$ Hz. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 169.1 (C=O), 148.6 (C-4), 135.2/128.1/127.7/126.5 (s, m/m'/p/o/o' Ph), 134.1 (C-2'), 126.5 (C-3'), 119.2 (C-1'), 66.9/64.7 (C-3/-2), 51.8 (OCH₃), 37.9/30.3/28.1/24.5 (C-5/-8/-6/-7), 12.1 (C-4').

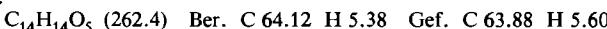
C₁₉H₂₂O₃ (298.4) Ber. C 76.51 H 7.38 **6t**: Gef. C 76.72 H 7.31

6c: Gef. C 76.44 H 7.51

3-(2,2-Diphenylethenyl)-2-oxirancarbonsäure-methylester (7): In eine intensiv gerührte Lösung aus 2.09 g (10 mmol) β -Phenylzimtaldehyd (14) und 2.17 g (20 mmol) Chloressigsäure-methylester in 50 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran werden langsam 1.08 g (20 mmol) Natriummethylat in 10 ml Methanol getropft. Man läßt weitere 24 h bei Raumtemp. röhren und versetzt anschließend mit 50 ml Wasser. Nach zweimaliger Extraktion des Produktgemisches mit je 100 ml Chloroform, Trocknen der organischen Phase über $MgSO_4$ und Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. scheiden sich aus Ether/Petrolether bei $-20^{\circ}C$ 2.10 g (75%) 7 kristallin ab. Schmp. $58^{\circ}C$ (Ether/Petrolether). – IR (KBr): 3080, 3060, 1750, 1740, 1495, 1450, 1445, 1325, 1235, 1215, 1005, 935, 905, 885, 780, 770, 725, 700, 690, 630, 590 cm^{-1} . – UV (Ethanol): λ_{max} (ϵ) = 263 (17400), 233 nm (15700, sh). – 1H -NMR ($CDCl_3$, 250 MHz): δ = 7.1 – 7.4 (Ph), 5.56 (1'-H), 3.62 (OCH_3), 3.47 (3-H), 3.33 (2-H); $J_{2,3}$ = 1.9, $J_{3,1'}$ = 9.1 Hz.



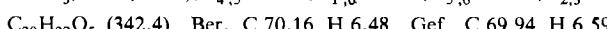
3-[1-(Methoxycarbonyl)-2-phenylethenyl]-2-oxirancarbonsäure-methylester (8): Die Synthese des Dien 19t und dessen Epoxidierung zu 8 und 20 ist bereits beschrieben⁶⁾. 8: Schmp. $81^{\circ}C$ (Methanol). – IR (KBr): 3000, 2950, 1750, 1710, 1630, 1445, 1320, 1300, 1215, 1080, 1000, 900, 825, 780 cm^{-1} . – UV (Ethanol): λ_{max} (ϵ) = 274 nm (16600). – 1H -NMR ($CDCl_3$, 60 MHz): δ = 7.95 (2'-H), 7.4 – 7.5 (Ph), 4.08 (3-H), 3.87 (OCH_3), 3.80 (OCH_3), 3.56 (2-H); $J_{2,3}$ = 2.0, $J_{3,2'}$ = 1.0 Hz.



3-(3-Phenylbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2-yl)-2-oxirancarbonsäure-methylester (9): Zu der Lösung aus 4.32 g (20 mmol) Aldehyd 17 und 4.34 g (40 mmol) Chloressigsäure-methylester in 200 ml reinem Tetrahydrofuran tropft man unter kräftigem Rühren die Lösung aus 2.16 g (40 mmol) Natriummethanolat in 50 ml wasserfreiem Methanol. Nach 24 h werden 200 ml Wasser zugegeben, die Lösung wird 6mal mit jeweils 100 ml Chloroform extrahiert und anschließend die über $MgSO_4$ getrocknete organische Phase i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Das Rohprodukt besteht nach Aussage des 1H -NMR-Spektrums zu ca. 60% aus dem Oxiran 9. Da alle Reinigungsoperationen (Chromatographie, Destillation, Kristallisation) erfolglos blieben und nur zur Zersetzung führten, wurde für die Thermolysereaktionen das Rohprodukt eingesetzt. – 1H -NMR-Daten von 9 (dem Rohspektrum entnommen; $CDCl_3$, 250 MHz): δ = 7.1 – 7.4 (Ph), 6.8 – 7.0 (5', 6'-H), ca. 4.0 (2- oder 3-H), 3.7 – 3.8 (1', 4'-H), 3.65 (3- oder 2-H), 1.9 – 2.2 (7'-H); $J_{2,3}$ = 1.8 Hz.

Zur Charakterisierung von 9 sowie zum Nachweis, daß bei der Darzens-Reaktion zwei Diastereomere gebildet wurden, diente die Überführung in die isomeren Acetate 18/18': 2.0 g des oben erhaltenen Rohgemisches, welches ca. 1.2 g (4.5 mmol) 9 enthält, werden in 50 ml Methanol gelöst. Die Lösung wird 7 d bei Raumtemp. stehengelassen. Man destilliert das Lösungsmittel ab, nimmt den Rückstand mit 50 ml wasserfreiem Pyridin auf und fügt unter Eiskühlung 500 mg Acetanhydrid hinzu. Nach 24 h werden Pyridin und überschüssiges Acetanhydrid i. Vak. entfernt, und der Rückstand wird säulenchromatographisch aufgearbeitet (SiO_2 , 30×5 cm, Cyclohexan/Ether 1:1). Die noch verunreinigte Hauptfraktion liefert nach Dünnschichtchromatographie (SiO_2 , Cyclohexan/Ether 1:1) ca. 0.9 g (57%) eines 4:1-Gemisches aus 18 und 18'. Aus Ether/Petrolether scheiden sich 0.60 g der Hauptkomponente (18) kristallin ab.

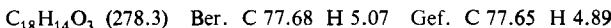
18: Schmp. $72^{\circ}C$ (Ether/Petrolether). – IR (KBr): 3020, 3000, 2960, 1760, 1755, 1445, 1370, 1230, 1220, 1205, 1180, 1070, 1050, 900, 760, 740, 700 cm^{-1} . – UV (Ethanol): λ_{max} (ϵ) = 230 (7500, sh), 221 nm (12300, sh). – 1H -NMR ($CDCl_3$, 250 MHz): δ = 7.2 – 7.4 (Ph), 6.20 (6'-H), 5.83 (3-H), 5.60 (5'-H), 5.33 (2-H), 3.8 (1'-H), 3.78 (CO_2CH_3), 3.11 (OCH_3), 2.9 (4'-H), 2.3 (7'-H), 2.20 ($COCH_3$), 1.8 (7'b-H); $J_{4',5'}$ = 3.0, $J_{1',6'}$ = 3.0, $J_{5',6'}$ = 5.4, $J_{2,3}$ = 8.5 Hz.



18': $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): δ = 7.2–7.5 (Ph), 6.2–6.3 (6'-H), 5.85 (3-H), 5.6 (5'-H), 5.35 (2-H), 3.8 (1'-H), 3.85 (CO_2CH_3), 3.18 (OCH_3), 2.9 (4'-H), 2.3–2.4 (7'a-H), 2.18 (COCH_3), 1.8 (7'b-H); $J_{2,3}$ = 9.1 Hz.

3-(Biphenyl-2-yl)-2-oxirancarbonsäure-methylester (10): In ein intensiv gerührtes Gemisch aus 4.28 g (40 mmol) 2-Phenylbenzaldehyd (**15**) und 8.68 g (80 mmol) Chloressigsäure-methylester in 200 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran werden langsam 4.32 g (80 mmol) Natriummethanolat in 50 ml wasserfreiem Methanol getropft. Man läßt noch 24 h bei Raumtemp. rühren, versetzt dann mit 200 ml Wasser und extrahiert 6mal mit je 50 ml Chloroform. Nach Trocknen der organischen Phase über MgSO_4 und Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. werden 5.12 g (76%) Rohprodukt erhalten, welches nach $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischer Analyse zu etwa 95% das Oxiran **10** enthält. Da eine Reindarstellung von **10** weder durch Kristallisation noch durch Chromatographie gelang (an SiO_2 und Al_2O_3 erfolgt unspezifische Zersetzung), wurde für die Thermolysereaktionen direkt das Rohprodukt eingesetzt. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): δ = 7.3–7.6 (Ar-H), 4.00 (3-H), 3.75 (OCH_3), 3.48 (2-H); $J_{2,3}$ = 2.0 Hz.

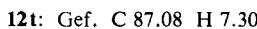
3-(4-Phenanthrenyl)-2-oxirancarbonsäure-methylester (11): Zu dem Gemisch aus 2.06 g (10 mmol) 4-Phenanthrencarbaldehyd (**16**) und 2.17 g (20 mmol) Chloressigsäure-methylester in 70 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran wird eine aus 460 mg (20 mmol) Natrium und 20 ml Methanol bereitete Lösung getropft. Man läßt noch 20 h bei Raumtemp. rühren, fügt sodann 150 ml Wasser hinzu, extrahiert fünfmal mit jeweils 70 ml Chloroform und trocknet die organische Phase über MgSO_4 . Deren Rückstand liefert nach Säulenchromatographie (Al_2O_3 , 20 \times 5 cm, Cyclohexan/Ether 1:1) 1.3 g (74%) kristallines **11**. Schmp. 59°C (Petrolether/Methylenchlorid). – IR (KBr): 3050, 3000, 2950, 1745, 1440, 1410, 1330, 1285, 1270, 1245, 1205, 1180, 1000, 925, 895, 830, 740, 710 cm^{-1} . – UV (Ethanol): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon)$ = 350 (365), 335 (365), 320 (360), 296 (10600), 285 (9800), 277 (11600), 252 nm (58800). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): δ = 8.6 (Ar-H(1)), 7.5–8.0 (Ar-H(8)), 4.94 (3-H), 4.00 (OCH_3), 3.77 (2-H); $J_{2,3}$ = 2.0 Hz.



(2E,1'Z)-4-(1-Phenylmethylen)-2-phenyl-1-oxaspiro[2.5]octan (12c) und das (1'E)-Isomere 12t: Eine Suspension aus 4.32 g (10 mmol) Benzyltriphenylphosphoniumbromid und 240 mg (10 mmol) Natriumhydrid in 100 ml wasserfreiem Benzol wird 12 h intensiv gerührt und nach Zugebung von 2.02 g (10 mmol) **13⁴¹** in 50 ml wasserfreiem Benzol 6 h unter Rückfluß erhitzt. Die abgekühlte Lösung versetzt man mit 100 ml Petrolether und extrahiert viermal mit einem Gemisch aus je 40 ml Wasser und Methanol. Nach Trocknen der organischen Phase über MgSO_4 und Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. wird das Reaktionsgemisch an Al_2O_3 chromatographiert (30 \times 5 cm, Cyclohexan: Ether 1:1). Man erhält 3.1 g eines Gemisches von **12c** und **12t**. Aus Ether/Petrolether scheiden sich 2.0 g (55%) des (E)-Isomeren **12t** in farblosen Kristallen ab. Chromatographie des Mutterlaugenrückstandes (40 \times 3 cm, Al_2O_3 , Cyclohexan) liefert 410 mg (15%) des reinen (Z)-Isomeren **12c** als farbloses Öl.

12c: IR (KBr): 3085, 3065, 3035, 2985, 2940, 2860, 1725, 1600, 1490, 1455, 1450, 1240, 1215, 1155, 1070, 1030, 925, 880, 855, 700 cm^{-1} . – UV (Ethanol): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon)$ = 245 nm (13000). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): δ = 7.0–7.5 (Ph), 6.35 (1'-H), 3.75 (2-H), 2.67 (5e-H), 2.40 (5a-H), 1.4–2.3 (6-/7-/8-H); $J_{1',5a}$ = 1.5 Hz.

12t: Schmp. 80°C (Ether/Petrolether). – IR (KBr): 3080, 3060, 3020, 2970, 2930, 2860, 1650, 1600, 1495, 1455, 1160, 1075, 940, 920, 865, 760, 705, 560 cm^{-1} . – UV (Ethanol): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon)$ = 248 nm (21400). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): δ = 7.2–7.6 (Ph), 6.74 (1'-H), 3.95 (2-H), 3.11 (5e-H), 2.17 (5a-H), 1.2–1.9 (6-/7-/8-H); $J_{1',5a}$ = 1.8 Hz.



Thermische Isomerisierungen der Butadienylspirooxirane 5 und 6: Die Thermolysereaktionen werden vorgenommen in geschlossenen Glasrohren (Länge ca. 20 cm, Ø 2.5 cm) in reinem Isooctan (2,2,4-Trimethylpentan) als Lösungsmittel. Vor der chromatographischen Reinigung der Rohgemische wird das Lösungsmittel jeweils i. Vak. abdestilliert. Obwohl die analysesreine Darstellung der Dihydrofurane 21/22 und der Dihydrooxepine 27/28 wegen zu hoher Substanzverluste bei mehrfach wiederholter Säulen- oder Schichtchromatographie einerseits sowie meist sehr ähnlicher R_p -Werte von isomeren Verbindungen andererseits nicht gelungen ist, konnte in allen Fällen $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch – auch bei Gemischen – eine zuverlässige Zuordnung von Konstitution und Konfiguration der Ringerweiterungsprodukte getroffen werden. Zusätzlich untermauert wurden die Strukturen 21/22 an Hand der durch Oxidation entstandenen Furane 23/24, die der Siebenringprodukte 27/28 durch ihre Diels-Alder-Addukte 29/32 (s. u.).

5t: 160 mg (0.60 mmol) 5t in 30 ml Isooctan, 1 h/160°C. Präp. DC (SiO_2 , Cyclohexan/Ether 1:1) liefert 140 mg (88%) eines 92:8-Gemisches von *cis*- und *trans*-3-(2,3,4,5,6,7-*Hexahydro-2-phenylbenzofuran-3-yl)-2-propensäure-methylester* (21c/21t); $^1\text{H-NMR}$ -Daten in Tab. 3.

6t: 500 mg (1.7 mmol) 6t in 60 ml Isooctan, 1 h/200°C. Präp. DC (SiO_2 , Cyclohexan/Ether 1:1) liefert 460 mg eines 70:30-Gemisches von *cis*- und *trans*-3-(2,3,4,5,6,7-*Hexahydro-2-phenylbenzofuran-3-yl)-2-methyl-2-propensäure-methylester* (22c/22t); $^1\text{H-NMR}$ -Daten in Tab. 3.

5c: 100 mg (0.40 mmol) 5c in 20 ml Isooctan, 1.5 h/180°C. Präp. DC (SiO_2 , Cyclohexan/Ether 1:1) liefert neben 20% nichtumgesetztem 5c ein Gemisch aus 21c, 21t und 5a, 6, 7, 8, 9, 9a-*Hexahydro-2-phenyl-1-benzoxepin-3-carbonsäure-methylester* (27) im Verhältnis 5:10:85 (Gesamtausbeute 75%). – $^1\text{H-NMR}$ von 27 (CDCl_3 , 250 MHz): δ = 7.2 – 7.6 (Ph), 6.30 (4-H), 5.77 (5-H), 4.6 (9a-H), 3.46 (OCH_3), 2.5 – 2.6 (5a-H), 1.3 – 2.5 (6-/7-/8-/9-H); $J_{4,5} = 12$, $J_{4,5a} = 1.1$, $J_{5,5a} = 5.9$, $J_{5a,9a} < 1$ Hz.

6c: 200 mg (0.70 mmol) 6c in 40 ml Isooctan, 1 h/200°C. Präp. DC (SiO_2 , Cyclohexan/Ether 1:1) liefert 150 mg (75%) eines Gemisches von 22c, 22t und *cis*-2,3,6,7,8,9-*Hexahydro-3-methyl-2-phenyl-1-benzoxepin-3-carbonsäure-methylester* (28) im Verhältnis ca. 40:30:30.

Zur Abtrennung der Dihydrofurane 22c/22t wurden 300 mg des chromatographisch gereinigten Thermolysegemisches in 450 ml Ether 4 h mit einem Hg-Hochdruckbrenner belichtet (Hanau Q 81, Pyrexfilter, 15°C). Säulenchromatographische Aufarbeitung (SiO_2 , 40 × 2 cm, Cyclohexan/Ether 1:1) erbrachte 45 mg 28 in praktisch reiner Form (farbloses Öl). – IR (CCl_4): 3070, 3020, 2940, 2860, 1730, 1655, 1615, 1450, 1435, 1375, 1330, 1230, 1200, 1150, 1115, 690 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): δ = 7.1 – 7.5 (Ph), 5.75 (4-H), 5.67 (5-H), 4.87 (2-H), 3.65 (OCH_3), 1.1 – 2.3 (6-/7-/8-/9-H), 1.20 (CH_3); $J_{4,5} = 12$ Hz.

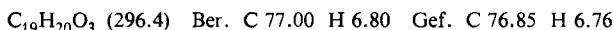
Oxidation der Dihydrofurane 21/22 zu den Furanen 23/24: Die Lösung von 400 mg (1.4 mmol) 21c/21t- bzw. 410 mg (1.4 mmol) 22c/22t-Gemisch und 346 mg (1.4 mmol) Chloranil in jeweils 30 ml Brombenzol wird 45 min auf 130°C erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. erhält man Rohgemische, aus denen die Furane 23 bzw. 24 schichtchromatographisch in reiner Form abgetrennt werden (SiO_2 , Ether/Petrolether 1:1).

3-(4,5,6,7-Tetrahydro-2-phenylbenzofuran-3-yl)-2-propensäure-methylester (23): Schmp. 134°C (Ether/Petrolether). – IR (KBr): 3070, 3000, 2950, 2930, 2865, 1720, 1640, 1625, 1600, 1550, 1445, 1435, 1350, 1305, 1295, 1265, 1255, 1190, 1165, 1150, 1050, 1015, 990, 985, 940, 920, 860, 770, 750, 710, 700 cm^{-1} . – UV (Ethanol): λ_{max} (ϵ) = 335 (13500), 260 (20100), 240 (15400), 232 nm (14400, sh). – $^1\text{H-NMR}$: Tab. 3.

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_3$ (282.3) Ber. C 76.60 H 6.38 Gef. C 76.44 H 6.18

2-Methyl-3-(4,5,6,7-tetrahydro-2-phenylbenzofuran-3-yl)-2-propensäure-methylester (24): Schmp. 99°C (Methanol). – IR (KBr): 3000, 2960, 2950, 2930, 2860, 1715, 1640, 1620, 1600, 1540, 1485, 1440, 1385, 1355, 1340, 1320, 1290, 1250, 1150, 1130, 1115, 1100, 1075, 1050, 1000,

975, 940, 830, 775, 725, 700, 680, 630 cm^{-1} . – UV (Ethanol): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 325$ (10600), 276 (12600, sh), 263 (14800), 228 nm (14700). – $^1\text{H-NMR}$: Tab. 3.

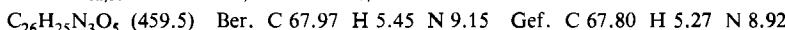


Tab. 3. $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Dihydrofurane 21c/21t, 22c/22t und der Furane 23, 24

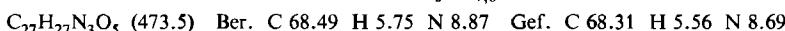
2'-H	3'-H	4'-/5'-/6'-/7'-H	3-H	δ -Werte ^{a)}		$J_{\text{H,H}}$ (Hz)				
				2-H	CO_2CH_3 (CH_3)	Ph	2,3	2',3'	3,3'	
21c	5.65	3.7	1.6 — 2.3	6.31	5.63	3.58	7.1 — 7.4	15.5	9.1	9.8
21t	5.22	3.7	1.6 — 2.3	6.97	5.84	3.75	7.1 — 7.4	15.6	7.1	9.2
22c	5.67	3.92	1.2 — 2.4	6.21	(1.74)	3.57	7.1 — 7.5		9.5	11.0
22t	5.23	3.8	1.2 — 2.4	6.79	(1.74)	3.77	7.1 — 7.5		7.2	10.0
23		2.5 — 2.8 (4'-/7'-H) 1.7 — 2.0 (5'-/6'-H)	7.92	6.30	3.82	7.4 — 7.7	16.0			
24		2.7/1.9/1.8/2.35	7.66	(1.82)	3.86	7.2 — 7.7				

^{a)} CDCl_3 , 250 MHz.

Umsetzung von 27 mit 4-Phenyl-4H-1,2,4-triazol-3,5-dion (N-Phenyltriazolindion, NPTD): Die Lösung von 60 mg des schichtchromatographisch gereinigten Thermolysegemisches von 5c, welches ca. 54 mg (0.26 mmol) des Dihydrooxepins 27 enthält, in 5 ml reinem Aceton wird mit 35 mg (0.26 mmol) NPTD in 5 ml Aceton versetzt. Nach 10 min ist die Reaktion beendet (Entfärbung der tiefroten Lösung); man entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und erhält nach schichtchromatographischer Aufarbeitung (SiO_2 , Ether/Petrolether 1:1) 85 mg (94%) des Addukts 2,3,7,8,9,10,10a,11-Octahydro-1,3-dioxo-2-phenyl-1H,6aH-5,11-ethenobenzof[f]1,2,4triazolo[1,2-c][1,3,4]oxadiazepin-14-carbonsäure-methylester (29) als farblose Kristalle, Schmp. 247 °C (Methanol). – IR (KBr): 2860, 2760, 1770, 1620, 1500, 1450, 1410, 1305, 1270, 1245, 1120, 1020, 1005, 750 cm^{-1} . – UV (Ethanol): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 259$ nm (2000). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): $\delta = 7.3 — 7.5$ (Ph), 7.31 (13-H), 5.18 (11-H), 3.85 (6a-H), 3.39 (OCH_3), 2.1 (10a-H), 1.0 — 1.9 (aliphatic H); $J_{6a,10a} = 3.5$, $J_{10a,11} = 5.9$, $J_{11,13} = 7.1$ Hz.



Umsetzung von 28 mit NPTD: Die Lösung von 120 mg des schichtchromatographisch gereinigten Thermolysegemisches von 6c, welches ca. 38 mg (0.10 mmol) 28 enthält, in 10 ml Aceton wird mit 22 mg (0.10 mmol) NPTD in 10 ml Aceton versetzt. Nach 10 min entfernt man das Lösungsmittel i. Vak. und arbeitet schichtchromatographisch auf (SiO_2 , Cyclohexan/Ether 1:1). Man erhält neben 85 mg der Dihydrofurane 22c/22t 55 mg (90%) des Diels-Alder-Addukts 16-Methyl-10,12-dioxo-11,15-diphenyl-14-oxa-9,11,13-triazatetracyclo[6.5.3.0^{1,6}.0^{9,13}]hexadec-6-en-16-carbonsäure-methylester (32), Schmp. 144 °C (Methanol). – IR (KBr): 2950, 2930, 2860, 1765, 1735, 1705, 1700, 1600, 1510, 1500, 1455, 1420, 1400, 1375, 1310, 1295, 1245, 1180, 1030, 950, 750 cm^{-1} . – UV (Ethanol): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 249$ nm (4100, sh). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): $\delta = 7.3 — 7.7$ (Ph), 6.47 (7-H), 4.98 (8-H), 4.38 (15-H), 3.47 (OCH_3), 2.70 — 2.95/2.63/2.44/1.65 — 1.85 (2H/1H/1H/4H, aliphatic H), 1.29 (CH_3); $J_{7,8} = 7.0$ Hz.

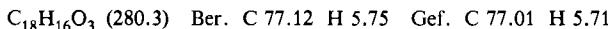


Belichtung von 28: Die Lösung von 30 mg (0.10 mmol) 28 in 300 ml Aceton wird bei 15 °C mit einem Hg-Hochdruckbrenner (Hanau Q 81, 80 W, Pyrexfilter) 3 h bestrahlt. Präparative DC des Rohphotolysats (SiO_2 , Cyclohexan/Ether 1:1) liefert 10 mg eines farblosen Öls, das nach Aussage des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums zu ca. 95% aus 30 besteht. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): $\delta = 7.5 — 7.2$ (Ph), 5.73 (4-H), 4.73 (2-H), 3.30 (OCH_3), 3.27 (3a-H), 2.4 — 0.8 (aliphatic Ring-H), 1.25 (CH_3); $J_{3a,4} = 2$ Hz.

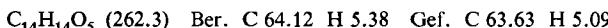
Ohne weitere Reinigung wird **30** über 25 mg 10% Pd/CaCO₃ in 15 ml Essigester hydriert. Man erhält ein Gemisch, das nach ¹H-NMR-Analyse zu ca. 60% aus **31** besteht. – ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 7.3 – 7.1 (Ph), 5.09 (2-H), 3.08 (OCH₃), 2.2 – 0.8 (aliphat. Ring-H), 1.25 (CH₃).

Thermische Isomerisierungen der Oxirane 7 – 11: Die Reaktionen von **7 – 11** wurden unter Kurzzeitthermolysebedingungen vorgenommen. Hierzu tropft man ca. 10⁻² M benzolische Lösungen unter einem konstanten Stickstoffstrom durch ein über eine Drahtwicklung elektrisch beheizbares, mit Raschigringen gefülltes Glasrohr (30 × 2 cm) und fängt das Pyrolysat in einer Kühlzelle bei 0 bis –20°C auf (die Kontaktzeit beträgt stets 10 – 15 s). Die Temperatureinstellung erfolgt über zwei geeichte Regeltrafos mit einer Genauigkeit von ± 5°C. Die Aufarbeitung der Thermolyserohgemische erfolgte jeweils durch präp. DC (SiO₂, Cyclohexan/Ether 1:1).

7: 200 mg (0.70 mmol) **7** in 20 ml Benzol; 390°C. Man erhält 140 mg (70%) *1,3-Dihydro-5-phenyl-2-benzoxepin-1-carbonsäure-methylester* (**52**) in farblosen Kristallen, Schmp. 119°C (Ether). – IR (KBr): 3080, 3060, 3040, 3000, 2950, 2910, 2870, 1755, 1750, 1745, 1495, 1485, 1460, 1455, 1440, 1375, 1325, 1205, 1190, 1115, 1105, 1020, 1000, 935, 815, 780, 765, 710, 700 cm⁻¹. – UV (Ethanol): λ_{max} (ε) = 259 (10900), 236 nm (19700). – MS: *m/e* = 280 (M⁺, 22%), 221 (100), 220 (96), 203 (42), 192 (45), 191 (59), 188 (40), 165 (23), 115 (44), 89 (33). – ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 7.1 – 7.5 (Ar-H), 6.39 (4-H), 5.19 (1-H), 4.18 (3a-H), 3.78 (3b-H), 3.55 (OCH₃); *J*_{3a,4} = *J*_{3b,4} = 7.1, *J*_{3a,3b} = 11.4 Hz. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 172.8 (C = O), 148.5 (C-9a), 140.0 (C-5a), 136.9 (C-5), 130.2/129.5/128.9/128.8/128.7/128.5 (restliche C-Ar, Signale z. T. nicht getrennt), 125.6 (C-4), 77.3 (C-1), 61.9 (C-3), 52.2 (OCH₃).



8: 70 mg (0.27 mmol) **8** in 10 ml Benzol; 370°C. Man erhält 40 mg (57%) *1,3-Dihydro-2-benzoxepin-1,4-dicarbonsäure-dimethylester* (**53**) in farblosen Kristallen, Schmp. 93°C (Methanol). – IR (KBr): 3010, 2960, 1755, 1745, 1725, 1635, 1430, 1250, 1205, 1060, 755 cm⁻¹. – UV (Ethanol): λ_{max} (ε) = 285, (18200), 222 nm (15900). – MS: *m/e* = 387 (M⁺, 10%) 328 (54), 204 (18), 176 (40), 145 (19), 121 (56), 119 (54), 117 (100), 115 (69), 105 (14), 91 (23), 84 (21), 77 (16). – ¹H-NMR (CDCl₃, 360 MHz): δ = 7.77 (5-H), 7.45 und 7.07 (6-/9-H), 7.38 und 7.33 (7-/8-H), 4.84 (3a-H), 4.75 (3b-H), 3.88 (OCH₃), 3.83 (OCH₃); *J*_{8,9} ≈ *J*_{7,8} ≈ *J*_{6,7} ≈ 7.5, *J*_{7,9} ≈ *J*_{6,8} ≈ 1.5, *J*_{3a,5} = 1.3, *J*_{3b,5} = 1.7, *J*_{3a,3b} = 17 Hz. – ¹³C-NMR (CDCl₃, 90 MHz): δ = 170.2 (C = O), 166.4 (C = O), 139.4 (C-5), 133.2 (C-8), 138.2/133.7/132.2 (C-9a-/5a-/4), 129.4/128.7/126.4 (C-9-/7-/6), 80.2 (C-1), 70.5 (C-3), 52.4 (OCH₃), 52.2 (OCH₃).



9: 300 mg eines Rohgemisches, welches ca. 180 mg (0.7 mmol) **9** enthält, in 30 ml Benzol; 400°C. Man erhält jeweils 40 mg (zusammen 44%) der *cis*- und *trans-1,4,5,7-Tetrahydro-1,4-methanodibenz[c,e]oxepin-7-carbonsäure-dimethylester* (**54/54'**).

54: IR (CCl₄): 3075, 3040, 2980, 2960, 2870, 1770, 1745, 1450, 1440, 1360, 1300, 1280, 1200, 1170, 1135, 1090, 1050, 1030 cm⁻¹. – MS: *m/e* = 268 (M⁺, 28), 209 (90), 208 (37), 207 (23), 202 (39), 195 (47), 181 (51), 179 (78), 178 (46), 167 (56), 166 (47), 165 (100), 152 (43), 131 (21), 128 (21), 115 (55), 105 (26), 91 (26), 89 (30), 77 (46), 66 (57). – ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 7.1 – 7.7 (Ar-H), 7.10 (3-H), 6.86 (2-H), 5.25 (7-H), 5.05 (5a-H), 4.60 (5b-H), 4.0 (4-H), 3.92 (OCH₃), 3.5 (1-H), 2.22 (12a-H), 2.09 (12b-H); *J*_{1,2} = *J*_{3,4} = 3.0, *J*_{1,12} = *J*_{4,12} = 1.5, *J*_{2,3} = 5.0, *J*_{5a,5b} = 18.5, *J*_{12a,12b} = 6.2 Hz.

54': IR (CCl₄): 3070, 3030, 2980, 2960, 2910, 2860, 1765, 1745, 1720, 1490, 1450, 1435, 1360, 1300, 1265, 1200, 1170, 1135, 1090, 1060, 1035, 1000, 690 cm⁻¹. – MS: *m/e* = 268 (M⁺, 37), 209 (100), 208 (39), 202 (68), 191 (29), 181 (36), 179 (75), 178 (52), 167 (33), 166 (39), 165 (82), 152 (39), 143 (27), 131 (24), 115 (73), 105 (32), 91 (21), 89 (38), 77 (51), 71 (40), 66 (44). – ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 7.1 – 7.7 (Ar-H), 7.00 (3-H), 6.89 (2-H), 5.18 (5a-H), 5.04

(7-H), 4.59 (5b-H), 4.1 (4-H), 3.82 (OCH₃), 3.45 (1-H), 2.13 (12a-H), 2.03 (12b-H); $J_{1,2} = J_{3,4} = 3$, $J_{1,12} = J_{4,12} = 1.5$, $J_{2,3} = 5.0$, $J_{5a,5b} = 18.5$, $J_{12a,12b} = 6.3$ Hz.

10: 850 mg (3.3 mmol) **10** in 85 ml Benzol; 440°C. Man erhält 320 mg (38%) *5,7-Dihydrodibenzo[c,e]oxepin-5-carbonsäure-methylester* (**55**) als farblose Kristalle, Schmp. 116°C (Petroleumether/Methylenchlorid). – IR (KBr): 3060, 3020, 2980, 2960, 2870, 1750, 1430, 1455, 1440, 1375, 1325, 1245, 1210, 1200, 1190, 1095, 1050, 995, 990, 930, 890 cm⁻¹. – UV (Ethanol): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 249$ nm (15400). – MS: $m/e = 254$ (M⁺, 59), 196 (100), 159 (79), 194 (28), 168 (58), 167 (76), 166 (74), 165 (73), 152 (76), 115 (14), 82 (17). – ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): $\delta = 7.2 - 7.4$ (Ar-H), 5.10 (5-H), 4.56 (7a-H), 4.50 (7b-H), 3.54 (OCH₃); $J_{7a,7b}$ ca. 12 Hz. – ¹³C-NMR (CDCl₃, 90 MHz): $\delta = 171.7$ (C=O), 140.6/140.4 (C-11a/-11b), 134.9/132.6 (C-7a/-4a), 129.8/129.5/129.3/129.2/128.6/128.5/128.1/127.6 (C-1 bis C-4 und C-8 bis C-11), 76.7 (C-5), 67.7 (C-7), 52.0 (OCH₃).

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3$ (254.3) Ber. C 75.58 H 5.55 Gef. C 75.66 H 5.40

11: 400 mg (1.4 mmol) **11** in 40 ml Benzol; 440°C. Man erhält 250 mg (63%) *1,3-Dihydrophenanthro[4,5-c]dioxepin-1-carbonsäure-methylester* (**56**) als farblose Kristalle, Schmp. 87°C (Methanol). – IR (KBr): 3070, 2990, 2980, 2800, 1750, 1455, 1435, 1380, 1135, 1275, 1240, 1210, 1170, 1120, 1095, 1065, 1015, 995, 960, 935, 895, 840, 800, 760, 730 cm⁻¹. – UV (Ethanol): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 350$ (360), 335 (360), 320 (360), 303 (10100), 291 (9600), 281 (11200), 270 (24700, sh), 258 nm (55100). – ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): $\delta = 7.6 - 8.0$ (Ar-H), 5.54 (1-H), 4.91 (3-H), 3.43 (OCH₃). $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_3$ (278.3) Ber. C 77.68 H 5.07 Gef. C 77.56 H 4.84

12t: 400 mg (1.4 mmol) **12t** in 40 ml Benzol; 350°C. Man erhält 230 mg (57%) eines Gemisches von *cis*- und *trans*-*2,3,4,5,6,7-Hexahydro-2,3-diphenylbenzofuran* (**50c/50t**) im Verhältnis 4:1.7. Aus Ether kristallisieren nach längerem Stehenlassen bei –20°C 25 mg des *cis*-Isomeren **50c** aus.

50c: Schmp. 64°C (Ether). – IR (KBr): 3060, 3030, 2920, 2850, 2840, 1700, 1600, 1490, 1455, 1450, 1385, 1380, 1350, 1265, 1240, 1200, 1190, 1165, 1140, 1115, 1070, 1025, 990, 955, 770, 765, 740, 700, 550 cm⁻¹. – UV (Ethanol): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 266$ (400, sh), 257 nm (700). – ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): $\delta = 6.8 - 7.1$ (Ph), 5.84 (2-H), 4.14 (3-H), 1.5 – 2.5 (4-/5-/6-/7-H); $J_{2,3} = 9.5$ Hz.

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}$ (276.4) Ber. C 86.96 H 7.25 Gef. C 86.91 H 7.22

50t: ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): $\delta = 7.1 - 7.6$ (Ph), 5.29 (2-H), 3.90 (3-H), 1.5 – 2.5 (4-/5-/6-/7-H); $J_{2,3} = 6.4$ Hz.

Zur Oxidation der Dihydrofuranare **50c/50t** wird eine Lösung aus 300 mg (1.1 mmol) des chromatographisch gereinigten Thermolysegemisches von **12t** und 267 mg (1.1 mmol) Chloranil in 20 ml Brombenzol 45 min auf 130°C erhitzt. Schichtchromatographische Aufarbeitung des Lösungsmittelrückstandes (SiO₂, Cyclohexan/Ether 1:1) liefert 170 mg (55%) reines *4,5,6,7-Tetrahydro-2,3-diphenylbenzofuran* (**51**), Schmp. 105°C (Methanol). – IR (KBr): 3080, 3060, 3040, 2960, 2940, 2890, 2850, 1600, 1500, 1480, 1450, 1440, 1290, 1260, 1190, 1080, 1050, 1030, 965, 955, 910, 825, 785, 770, 760, 755, 715, 700, 670 cm⁻¹. – UV (Ethanol): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 303$ (14400), 240 (14700, sh), 226 nm (17600, sh). – ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): $\delta = 7.2 - 7.7$ (Ph), 2.7 (7-H), 2.3 – 2.4 (4-H), 1.8 – 1.9 (6-H), 1.7 – 1.8 (5-H).

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}$ (274.4) Ber. C 87.56 H 6.61 Gef. C 87.45 H 6.71

12c: 150 mg (0.54 mmol) **12c** in 15 ml Benzol; 350°C. Man erhält 120 mg (80%) *1,2,3,4,4a,6-Hexahydro-6-phenyldibenzo[b,e]oxepin* (**57**) als farblose Kristalle, Schmp. 113°C (Ether). – IR (KBr): 3060, 3040, 2940, 2930, 2860, 1495, 1485, 1455, 1450, 1435, 1330, 1100, 1095, 1090, 1075, 970, 920, 750, 730, 705 cm⁻¹. – UV (Ethanol): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 263$ (16700), 225 nm (20200, sh). –

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 6.7–7.5 (Ar-H), 6.31 (11-H), 5.82 (6-H), 4.14 (4a-H), 2.37 (1-H), 1.2–2.1 (1'-/2-/3-/4-H); $J_{4,4a}$ = 5.0, $J_{4',4a}$ = 11.2 Hz.

C₂₀H₂₀O (276.4) Ber. C 86.92 H 7.29 Gef. C 86.51 H 7.34

Lösungsmittelthermolyse der Oxirane 12c/12t: Die Lösung von 300 mg (1.1 mmol) **12c** oder **12t** in 20 ml – auf übliche Weise gereinigtem – Tetrachlormethan wird 2.5 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels liefert die präp. DC (SiO₂, Cyclohexan/Ether 1:1) jeweils ca. 200 mg (67%) α -[6-(Phenylmethylene)-1-cyclohexen-1-yl]benzolmethanol (**46**). – ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 7.2–7.6 (Ph), 6.55 (1"-H), 6.12 (2'-H), 5.71 (α -H), 2.6–2.7/2.25–2.35/1.65–1.75 (jeweils 2H, 3'-/5'-/4'-H); $J_{2,3'a}$ = 4.5, $J_{2,3'b}$ = 4.5 Hz.

Zur Charakterisierung von **46** wurde das Acetat **47** hergestellt: Zu der Lösung aus 150 mg (0.5 mmol) **46** in 4 ml reinem Pyridin tropft man unter Eiskühlung 80 mg Acetanhydrid und lässt 24 h bei Raumtemp. stehen. Nach Abdestillieren der flüchtigen Komponenten i. Vak. erhält man nach präp. DC (SiO₂, Cyclohexan/Ether 1:1) 140 mg (77%) des Acetats **47**. Schmp. 76 °C (Ethanol). – IR (KBr): 3040, 2940, 2840, 1740, 1730, 1595, 1495, 1460, 1450, 1430, 1375, 1245, 1230, 1080, 1020, 970, 940, 920, 870, 760, 700, 630 cm⁻¹. – UV (Ethanol): λ_{max} (ϵ) = 277 nm (21600). – ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 7.1–7.5 (Ar-H), 6.78 (1"-H), 6.41 (α -H), 6.06 (2'-H), 2.6/2.3 (je 2H, 3'-/5'-H), 2.14 (OCCH₃), 1.8 (4'-H); $J_{2,3'a}$ = $J_{2,3'b}$ = 4 Hz.

C₂₂H₂₂O₂ (318.4) Ber. C 82.99 H 6.96 Gef. C 82.75 H 6.79

1) Übersichten: *A. Padwa*, Angew. Chem. **88**, 131 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 123 (1976); *W. Oppolzer*, Angew. Chem. **89**, 10 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 10 (1977).

2) 2a) *E. C. Taylor* und *I. J. Turchi*, Chem. Rev. **79**, 181 (1979). – 2b) *R. Huisgen*, Angew. Chem. **92**, 979 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 947 (1980).

3) 3a) *W. Eberbach* und *B. Burchardt*, Chem. Ber. **111**, 3665 (1978). – 3b) *W. Eberbach*, *W. Seiler* und *H. Fritz*, Chem. Ber. **113**, 875 (1980); *W. Eberbach* und *J. C. Carré*, Chem. Ber. **114**, 1027 (1981).

4) 4a) *E. N. Marvell* in Thermal Electrocyclic Reactions, S. 221, Academic Press, New York 1980, und zitierte Literatur. – 4b) *C. W. Schoppee* und *R. J. Hart*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1983**, 2369.

5) *U. Trostmann*, Dissertation, Univ. Freiburg 1981.

6) *W. Eberbach* und *U. Trostmann*, Chem. Ber. **114**, 2979 (1981).

7) 7a) *I. R. Robertson* und *J. T. Sharp*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1983**, 1004. – 7b) *T. K. Miller*, *J. T. Sharp*, *H. R. Sood* und *E. Stefaniuk*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 **1984**, 823, und zitierte Literatur.

8) *L. Bruché*, *L. Garanti* und *G. Zecchi*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1983**, 539; *L. Bruché*, *P. Del Buttero*, *L. Garanti* und *G. Zecchi*, ebenda **1982**, 2041, und zitierte Literatur.

9) Übersicht: *S. W. Staley* in Pericyclic Reactions, S. 233, Academic Press, New York 1977.

10) Vgl. z. B. *A. Padwa*, *J. Smolanoff* und *A. Tremper*, J. Am. Chem. Soc. **97**, 4682 (1975).

11) *W. Eberbach*, *B. Burchardt* und *U. Trostmann*, Tetrahedron Lett. **1979**, 4049; vgl. dazu auch Lit. 2a, 7a, 8).

12) *I. Fleming* in Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions, S. 103, J. Wiley & Sons, New York 1976.

13) Vgl. dazu *S. M. Ali*, *J. M. Berge*, *N. M. Crossland* und *S. M. Roberts*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 **1978**, 1205, und zitierte Literatur.

14) *U. Vogeli* und *W. v. Philipsborn*, Org. Magn. Reson. **7**, 617 (1975).

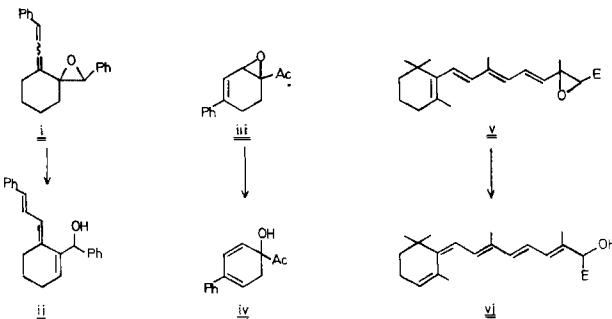
15) Als ähnlich instabil wird z. B. auch ein analoges Epoxid aus der Jonon-Reihe beschrieben: *D. Davalian* und *C. H. Heathcock*, J. Org. Chem. **44**, 4988 (1979).

16) Die für **18** formulierte *syn*-Anordnung der Methoxygruppe zur Methylenbrücke resultiert aus einer für das Norbornansystem wohlbekannten Bevorzugung der *exo*-Addition¹⁷.

17) *S. Inagaki*, *H. Fujimoto* und *K. Fukui*, J. Am. Chem. Soc. **98**, 4054 (1976); *R. Huisgen*, Pure Appl. Chem. **53**, 171 (1981); *K. N. Houk*, *N. G. Rondan*, *F. K. Brown*, *W. G. Jorgensen*, *J. D. Madura* und *D. C. Spellmeyer*, J. Am. Chem. Soc. **105**, 5980 (1983); *J. Spanget-Larsen* und *R. Gleiter*, Tetrahedron **39**, 3345 (1983).

18) Die (*E*)-Geometrie der C=C-Bindung ist aus sterischen Gründen plausibel und folgt aus der Addition von Methanol an die jeweiligen Vinyloxiran-Systeme mit *s-trans*-Konformation¹⁹.

- 19) R. H. Cox, J. Org. Chem. **34**, 4181 (1969).
 20) Zur thermisch induzierten Ringerweiterung von **20** vgl. Lit. ^{3a}).
 21) Vgl. M. Hesse, H. Meier und B. Zeeh in Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, S. 160, Thieme, Stuttgart 1979.
 22) T. J. Batterham, NMR-Spectra of Simple Heterocycles, S. 375, Wiley-Interscience, New York 1973.
 23) W. Eberbach, E. Hädicke und U. Trostmann, Tetrahedron Lett. **22**, 4953 (1981).
 24) W. R. Roth und J. König, Liebigs Ann. Chem. **699**, 24 (1966); N. G. Rondan und K. N. Houk, Tetrahedron Lett. **25**, 2519 (1984).
 25) R. B. Woodward und R. Hoffmann, Die Erhaltung der Orbitalssymmetrie, Verlag Chemie, Weinheim 1972.
 26) Für die Vinyloxiran-Dihydrofuran-Isomerisierung ist das Auftreten von Zwischenstufen an Hand von Abfangprodukten gesichert ^{3,27)}.
 27) W. Eberbach und U. Trostmann, Tetrahedron Lett. **1977**, 3569.
 28) Für die 1,7-Cyclisierung von Heptatrienyl-Anionen ^{29,30)} und von konjugierten Diazoverbindungen ^{7a,31)} wurde ebenfalls auf die Bedeutung einer helikalen Anordnung des π -Systems hingewiesen.
 29) L. A. Paquette, C. D. Crouse und A. K. Sharma, J. Am. Chem. Soc. **104**, 4411 (1982).
 30) R. Knorr, E. Lattke, F. Ruf und H. U. Reißig, Chem. Ber. **114**, 1592 (1981).
 31) D. P. Munroe und J. T. Sharp, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1984**, 849.
 32) W. J. Bouma, D. Poppinger und L. Radom, J. Am. Chem. Soc. **99**, 6443 (1977); J. J. Gajewski, R. J. Weber, R. Braun, M. L. Manion und B. Hymen, ebenda **99**, 816 (1977); F. Bernardi, M. A. Robb, H. B. Schlegel und G. Tonachini, ebenda **106**, 1198 (1984).
 33) Weitere Beispiele für die Offnung von Oxiranringen unter formaler 1,3-, 1,5- bzw. 1,11-H-Wanderung stellen die Umwandlungen **i** \rightarrow **ii**³⁴⁾, **iii** \rightarrow **iv**³⁴⁾ und **v** \rightarrow **vi** dar¹⁵⁾.

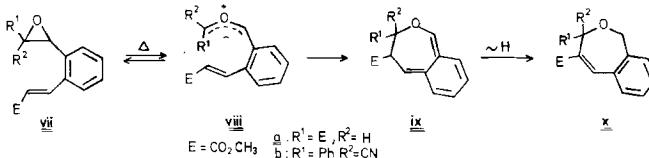


³⁴⁾ J. Sauer, Diplomarbeit, Univ. Freiburg 1984.

³⁵⁾ Die Umwandlung **8** \rightarrow **53** wurde bereits beschrieben: B. Burchardt, Dissertation, Univ. Freiburg 1979.

³⁶⁾ Vgl. dazu die Diskussion in Lit. ⁶⁾.

³⁷⁾ Bei der in guten Ausbeuten verlaufenden Umwandlung der *o*-Vinylstyroxide **vii** in Dihydrobenzoxepine **x** werden mit den Verbindungen **ix** ähnlich energiereiche Zwischenstufen durchlaufen ³⁸⁾.



³⁸⁾ W. Eberbach und U. Trostmann, unveröffentlicht.

³⁹⁾ A. Padwa, J. Smolanoff und A. Tremper, J. Org. Chem. **41**, 543 (1976).

⁴⁰⁾ D. H. Wadsworth, O. E. Shupp, E. J. Seus und J. A. Ford, J. Org. Chem. **30**, 680 (1965).

⁴¹⁾ H. O. House und R. L. Wasson, J. Am. Chem. Soc. **78**, 4394 (1956).

⁴²⁾ A. Löffler, R. J. Pratt, H. P. Rüesch und A. S. Dreiding, Helv. Chim. Acta **53**, 383 (1970).

[364/84]