

Synthese von 9-Oxabicyclo[6.1.0]non-3-in

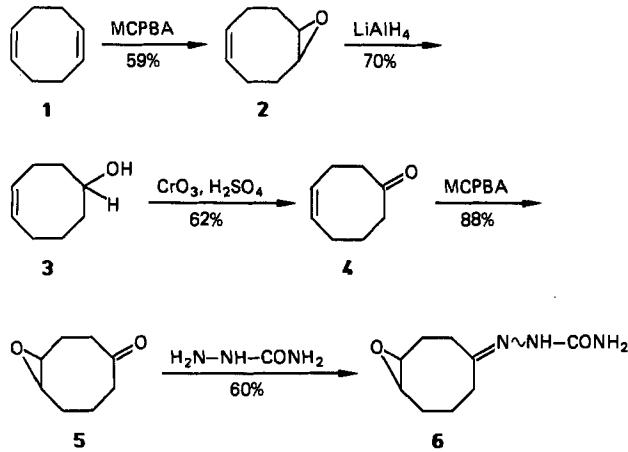
Herbert Meier*, Winfried Mayer und Heinz Kolshorn

Institut für Organische Chemie der Universität Mainz,
J.-J.-Becher-Weg 18–22, D-6500 Mainz

Eingegangen am 12. November 1986

Ausgehend von 1,5-Cyclooctadien (**1**) wird in einer siebenstufigen Synthese die Titelverbindung **9** gewonnen. Sie liegt in zwei Konformationen **9a** und **9b** vor, wobei in **9a** eine starke sterische Wechselwirkung zwischen dem Sauerstoffatom und der gespannten Dreifachbindung auftritt. Zur Einführung der Dreifachbindung dient die thermische Fragmentierung des 1,2,3-Selenadiazols **7**. Der Strukturdurchweis für die regiospezifische Bildung von **7** wird mit 2D-NMR-Spektroskopie geführt.

Seit einiger Zeit beschäftigt uns die Fragestellung, welchen Einfluß Heteroatome auf eine gespannte Dreifachbindung ausüben. Zur Untersuchung bieten sich Systeme an, die in α -Stellung zur Dreifachbindung ein Heteroatom im Ring enthalten, oder starre Verbindungen, bei denen eine transannulare Wechselwirkung zwischen Heteroatom und Dreifachbindung gegeben ist. Nachdem wir vor kurzem über 1-Thia-2-cyclooctin, ein Beispiel der ersten Kategorie, berichtet haben¹⁾, soll hier auf das 9-Oxabicyclo[6.1.0]non-3-in (**9**) eingegangen werden. In der Konformation **9a** ist eine enge räumliche Nachbarschaft zwischen dem Sauerstoffatom und der CC-Dreifachbindung gegeben.

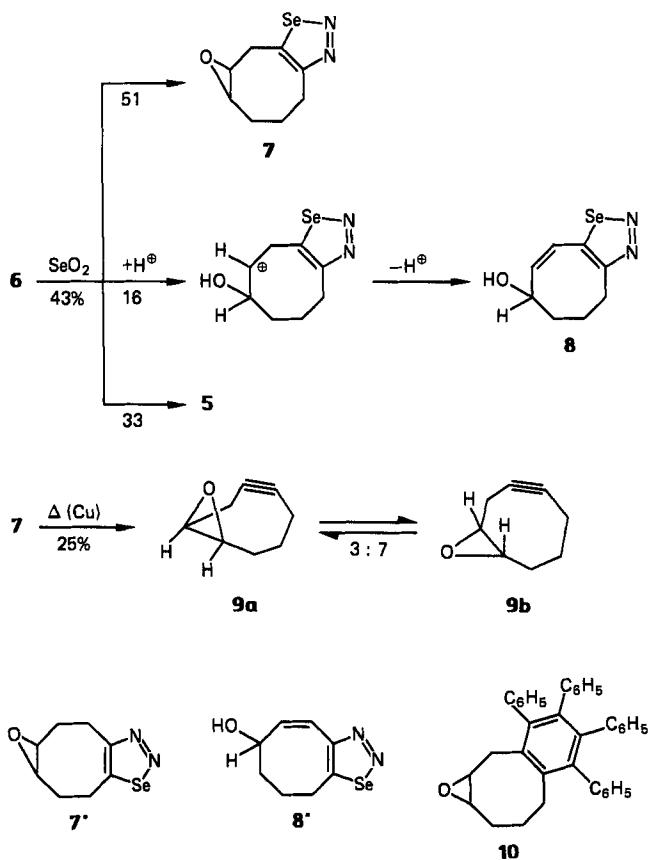


Die siebenstufige Synthese von **9** beginnt mit 1,5-Cyclooctadien (**1**). Die Verbindungen **2** bis **5** wurden mit einer ähnlichen Reaktionssequenz bereits gewonnen^{2–4)}, wobei wir unter etwas veränderten Reaktionsbedingungen *m*-Chlorperbenzoësäure (MCPBA) an Stelle von Peressigsäure eingesetzt haben. Aus 9-Oxabicyclo[6.1.0]nonan-4-on (**5**) erhält man das Semicarbazon **6**, das in zwei Konfigurationen im Verhältnis 7:3 vorliegt. Zur Einführung der Dreifachbindung dient die Selenadiazol-Methode⁵⁾; wir haben dazu **6** mit festem Selendioxid in Dioxan umgesetzt. Es bilden sich zwei 1,2,3-Selenadiazole. Die isomeren Semicarbazone

Synthesis of 9-Oxabicyclo[6.1.0]non-3-yne

Starting with 1,5-cyclooctadiene (**1**), the title compound **9** is gained in a synthesis of seven steps. **9** exists in two conformations **9a** and **9b**, of which **9a** shows a strong interaction between the oxygen atom and the strained triple bond. Thermal fragmentation of the 1,2,3-selenadiazole **7** is used for the introduction of the triple bond. The structural proof of **7** is performed by 2D-NMR spectroscopy.

6 lassen prinzipiell zwei Richtungen für den Ringschluß zu **7** bzw. **7'** erwarten.



Durch 2D-NMR-Spektroskopie konnte gezeigt werden, daß das Hauptprodukt die Konstitution **7** besitzt. In Abb. 1 ist das Konturdiagramm der ¹³C-¹H-Shift-Korrelation wiedergegeben. Es zeigt die Oxiranring-Kohlenstoffatome C-7,9 mit je einem direkt gebundenen Wasserstoff und als zweite Gruppe die Atome C-4,5,6,10 mit je zwei geminalen, aber chemisch nicht-äquivalenten H-Atomen. Die in der Abb. 1 eingetragene Zuordnung der ¹³C-Signale innerhalb

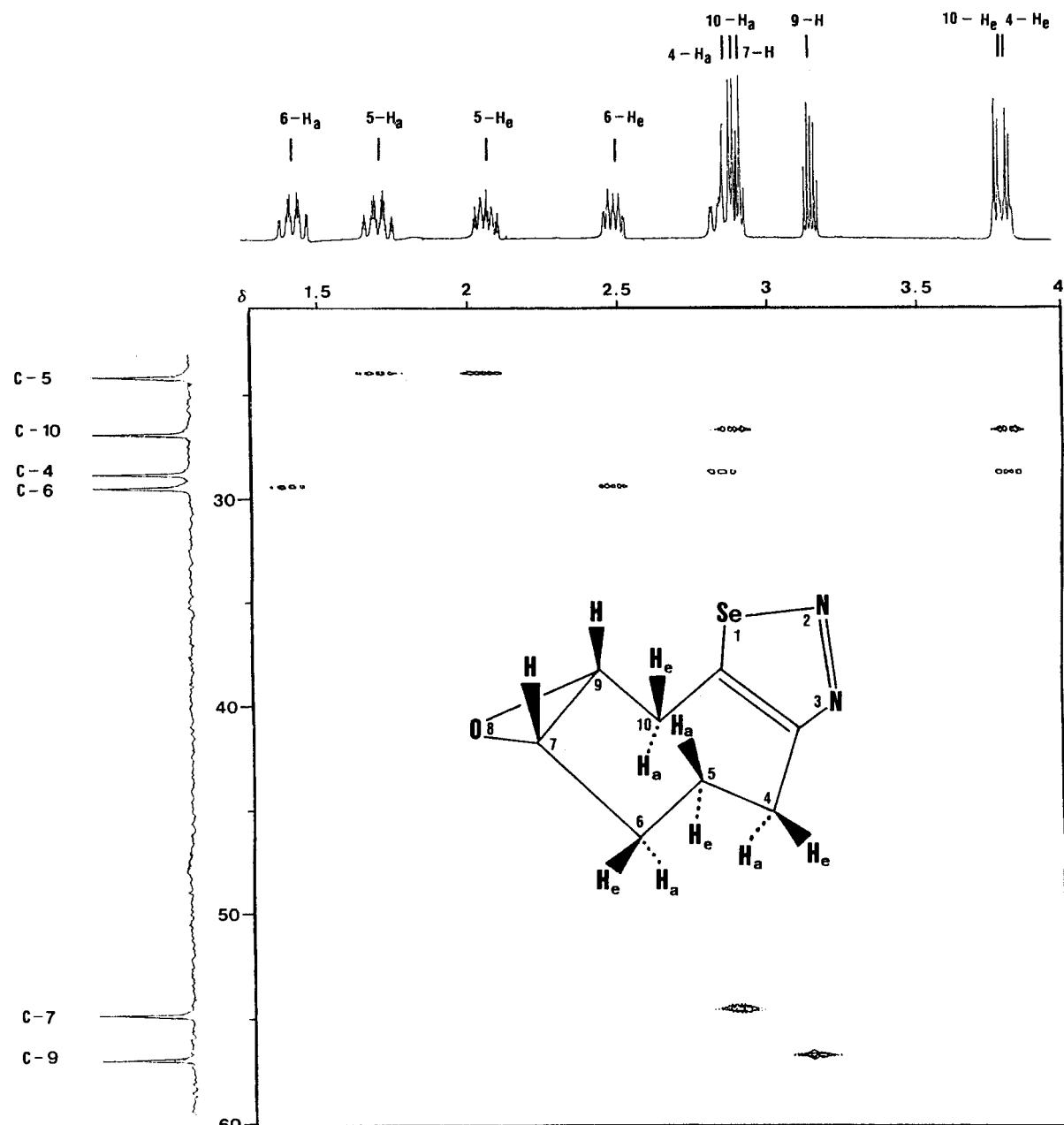


Abb. 1. ^{13}C - ^1H -Verschiebungskorrelation von 4,5,6,6a,7a,8-Hexahydrooxireno[4,5]cycloocta[1,2-d][1,2,3]selenadiazol (7)⁶⁾ (Messung in CDCl_3 , δ -Werte bezogen auf $\text{CDCl}_3/\text{CHCl}_3$ als Standard)

der beiden Gruppen ist erst mit Hilfe der homonuclearen Verschiebungskorrelation möglich. Nicht in Abb. 1 enthalten sind die quartären C-Atome C-3a bei $\delta = 162.3$ und C-10a bei $\delta = 154.4$, deren Zuordnung durch ^{77}Se -Satellitenmessung festgelegt werden konnte. Die $^1\text{J}_{\text{C},\text{Se}}$ -Kopplung von C-10a beträgt 135.9 ± 1.3 Hz. In Abb. 2 ist das Konurdigramm der ^1H -Shift-Korrelation gezeichnet.

Da die geminalen Kopplungspartner aus Abb. 1 bekannt sind, lassen sich in der Abb. 2 auf einfache Weise „Korrelationswege“ finden, die ausschließlich auf vicinalen Kopplungen beruhen. Die durchgezogene Linie entspricht dem Weg

$10-\text{H}_\text{e} \xrightarrow{^3\text{J}} 9-\text{H} \xrightarrow{^3\text{J}} 7-\text{H} \xrightarrow{^3\text{J}} 6-\text{H}_\text{e} \xrightarrow{^3\text{J}} 5-\text{H}_\text{e} \xrightarrow{^3\text{J}} 4-\text{H}_\text{e}$,
die gestrichelte Linie dem Weg

$10-\text{H}_\text{a} \xrightarrow{^3\text{J}} 9-\text{H} \xrightarrow{^3\text{J}} 7-\text{H} \xrightarrow{^3\text{J}} 6-\text{H}_\text{a} \xrightarrow{^3\text{J}} 5-\text{H}_\text{a} \xrightarrow{^3\text{J}} 4-\text{H}_\text{a}$.

Damit ist eine eindeutige Zuordnung aller ^1H - und ^{13}C -Signale möglich. Es fällt auf, daß sich in der bevorzugten Konformation von 7 die Anisotropiebereiche des Oxiranrings und des Selenadiazolrings so überlagern, daß bei allen geminalen Protonenpaaren die pseudoaxialen H_a bei höherem Feld liegen als die entsprechenden pseudoäquatorialen H_e . Die Aufspaltungen liegen zwischen 0.4 und 1.1 ppm.

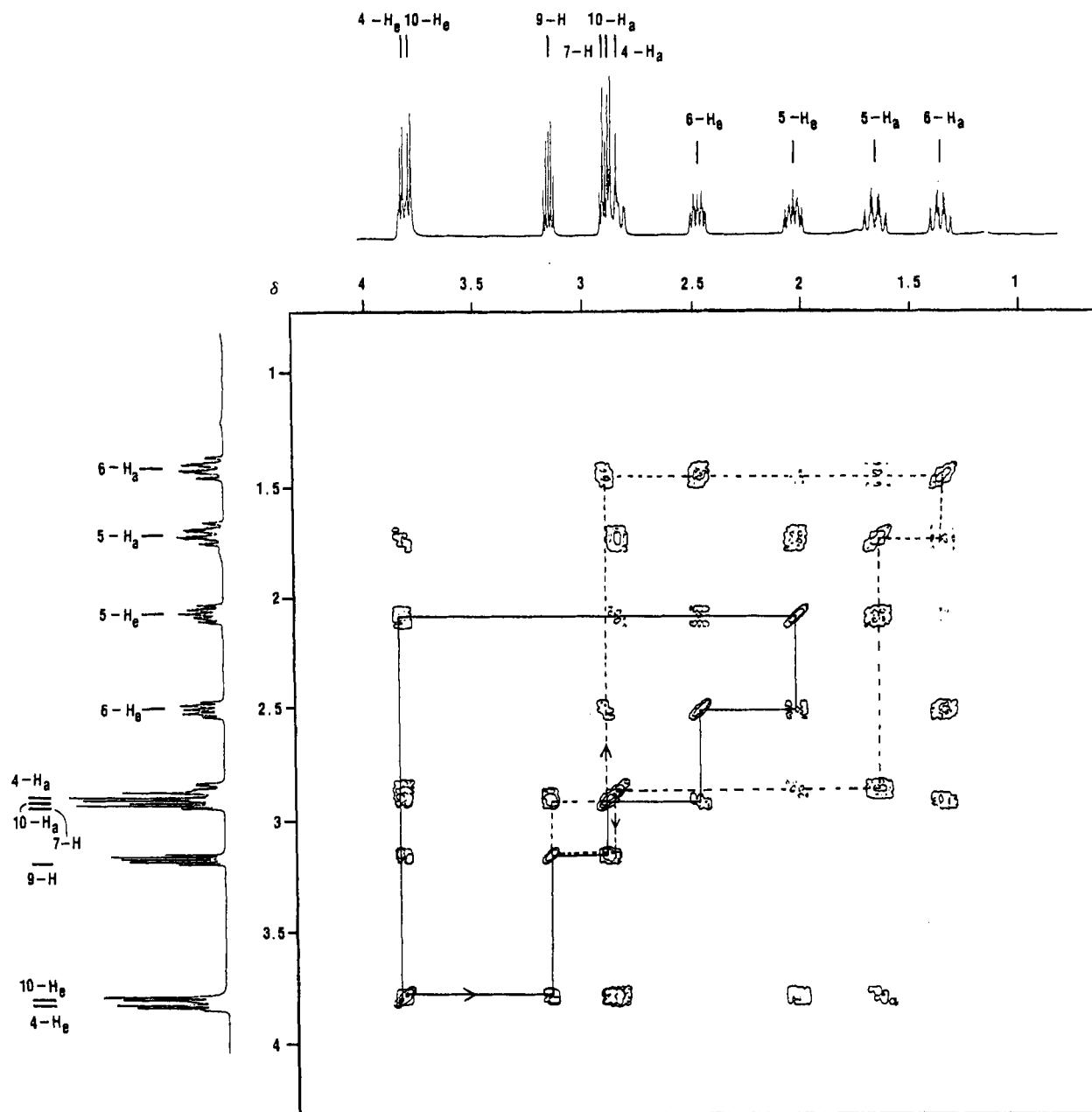


Abb. 2. Homonucleare ^1H -Verschiebungskorrelation von 4,5,6,6a,7a,8-Hexahydrooxireno[4,5]cycloocta[1,2-d][1,2,3]selenadiazol (7)⁶ (COSY 45 N, Messung in CDCl_3 bei 400 MHz, δ -Werte bezogen auf CHCl_3 als Standard)

Bei dem zweiten, isolierten 1,2,3-Selenadiazol handelt es sich nicht um das Isomere 7', sondern um die Verbindung 8, bei der an Stelle des Oxiranrings eine Allylalkohol-Funktion vorliegt. Es wurde nicht geprüft, ob 8 parallel zu 7 entsteht oder ein Folgeprodukt von 7 ist. Das Isomere 8' kann ausgeschlossen werden. Die Ringschlußreaktion mit Selendioxid erfolgt also streng regioselektiv. Das Z/E-Verhältnis auf der Semicarbazons-Stufe 6 spielt dabei keine Rolle, weil in dem Reaktionsmedium eine schnelle Äquilibrierung stattfindet⁷.

Pro mol 7 bzw. 8 wird ein mol Wasser frei. Ein Teil des Semicarbazons 6 wird dadurch lediglich im sauren Medium zum Keton 5 hydrolysiert. Diese Hydrolyse läßt sich auch

bei Anwesenheit wasserbindender Agenzien wie Natriumsulfat nicht verhindern. Arbeitet man mit Seleniger Säure (gesättigte Lösung von Selendioxid in Wasser) an Stelle von festem Selendioxid in wasserfreiem Dioxan, dann erhöht sich der Anteil von 5.

Die Thermolyse von 7 auf Kupferpulver liefert unter Abspaltung von Stickstoff und Selen in 25proz. Ausbeute das 9-Oxabicyclo[6.1.0]non-3-in (9), eine farblose Flüssigkeit von charakteristischem Geruch. Es liegen zwei Konformere **a** und **b** im Verhältnis 3:7 vor. Einige ^{13}C -NMR-Signale von 9 sind bereits bei Raumtemperatur stark verbreitert. Bei -50°C ist man im Bereich des langsamen Austausches und man erkennt im ^{13}C -NMR-Spektrum zwei Sätze von jeweils

acht Signale. Dabei fallen besonders die Verschiebungsdifferenzen $\Delta\delta$ der acetylenischen C-Atome auf. Während C-4 bei der Unterschüßkomponente geringfügig tieffeldverschoben ist ($\Delta\delta = 96.5 - 95.8 = 0.7$ ppm), wird C-3 stark hochfeldverschoben ($\Delta\delta = 93.3 - 87.7 = 5.6$ ppm). Wir führen das auf die sterische Kompression von O-9 und C-3 zurück und ordnen der Unterschüßkomponente die ungünstigere Konformation a zu⁹.

Fragmentiert man das Selenadiazol 7 in siedendem Xylool in Gegenwart von Tetraphenylcyclopentadienon, dann kann man mit einer Ausbeute von 32% das Addukt 10 isolieren.

Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: KBr-Preßlinge oder in reiner Phase zwischen NaCl-Platten, Beckman Acculab 4. — PFT-¹H- und ¹³C-NMR-Spektren: AM 400 der Firma Bruker, CDCl₃ ($\delta = 7.2399$ bzw. $\delta = 76.9999$) als Lösungsmittel und interner Standard. — Massenspektren: MAT 711 und CH 7 A der Firma Varian, 70 eV Ionisierungsgenergie. — Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Labor des Organisch-Chemischen Instituts der Universität Mainz ausgeführt. — Schmelz- und Siedepunkte: Unkorrigiert.

9-Oxabicyclo[6.1.0]nonan-4-en (2): 43.3 g (400 mmol) 1,5-Cyclooctadien (1) werden in 500 ml über CaCl₂ getrocknetem Dichlormethan gelöst und auf 5–10 °C gekühlt. Dazu tropft man unter Röhren eine Lösung von 85.3 g (420 mmol) 85proz. m-Chlorbenzoësäure (MCPBA) in 1000 ml Dichlormethan. Nach Beendigung des Zutropfens wird noch 4 h bei Raumtemp. gerührt, wobei sich m-Chlorbenzoësäure abscheidet. Nach Filtration wird die organische Phase mit 3 × 200 ml 5proz. Natronlauge, 3 × 200 ml gesättigter NaHCO₃-Lösung und 3 × 200 ml Wasser gewaschen. Anschließend trocknet man über MgSO₄, zieht das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer ab und destilliert das Rohprodukt bei verminderter Druck. Farblose Flüssigkeit, Sdp. 79–81 °C/14 Torr (Lit.³) Sdp. 98–100 °C/37 Torr), Ausb. 29.5 g (59%). — IR (rein): 2990 cm⁻¹, 2930, 2880, 1645, 1480, 1440, 1420, 930, 860. — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 5.43$ (m, 2H, 4,5-H), 2.89 (m, 2H, 1,8-H), 2.30, m, 2H/2.00, m, 2H/1.89, m, 4H (2,3,6,7-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 128.6$ (C-4,5), 56.3 (C-1,8), 27.9/23.4 (C-2,3,6,7).

4-Cycloocten-1-ol (3): 29.4 g (237 mmol) 2 werden unter Röhren langsam zu einer eisgekühlten Suspension von 5.1 g (134 mmol) LiAlH₄ in 500 ml wasserfreiem Ether getropft. Nach der Zugabe wird die Reaktionslösung noch 24 h unter Rückfluß gekocht. Dann gibt man tropfenweise 20 ml Wasser und anschließend etwas wasserfreies MgSO₄ zu und röhrt noch 15 min. Die anorganischen Salze entfernt man durch Absaugen und wäscht sie gründlich mit weiterem absol. Ether. Das Lösungsmittel wird im Rotationsverdampfer abgezogen und das Rohprodukt destilliert. Farblose Flüssigkeit, Sdp. 96–98 °C/14 Torr (Lit.³) Sdp. 101–105 °C/10 Torr), Ausb. 21.2 g (70%). — IR (rein): 3330 cm⁻¹, 3005, 2920, 2830, 1643, 1460/1445, 1340, 1283, 1240, 1205, 1120, 1090, 1050, 1035, 990, 978, 945, 885, 869, 765, 725. — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 5.63$, m, 1H/5.53, m, 1H (4,5-H), 3.73 (m, 1H, 1-H), 2.23, m, 1H/2.00, m, 4H/1.86, m, 1H/1.78, m, 1H/1.60, m, 2H/1.46, m, 2H (2,3,6,7,8-H und OH). — ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 130.1/129.4$ (C-4,5), 72.6 (C-1), 37.6/36.2 (C-2,8), 25.6/24.8/22.7 (C-3,6,7).

4-Cycloocten-1-on (4): 21.0 g (166 mmol) 3 werden in 300 ml Aceton (destilliert über K₂CO₃) gelöst und 55 ml Standard-Jones-Reagenz so zugetroppst, daß die Temperatur der Reaktionslösung 15 °C

nicht übersteigt. Am Ende des Zutropfens sollte die Lösung eine beständige Rotfärbung zeigen. Man röhrt dann noch einige min bei Raumtemp. und zerstört den Überschuß an Jones-Reagenz⁹ mit Isopropylalkohol. Anschließend wird das Filtrat auf 1000 ml Wasser/Eis-Gemisch gegossen. Die wäßrige Phase extrahiert man mit 5 × 200 ml Ether. Die vereinigten Etherphasen werden mit 200 ml gesättigter NaHCO₃-Lösung und 2 × 200 ml gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und anschließend über MgSO₄ getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird das Rohprodukt destilliert. Farblose Flüssigkeit, Sdp. 78–81 °C/12 Torr, Ausb. 12.8 g (62%). — IR (rein): 3370 cm⁻¹, 3005, 2920, 2876, 1692, 1469, 1439, 1415, 1340, 1328, 1221, 1198, 1102, 1080, 970, 882, 842, 730. — ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 214.4$ (C-1), 130.5/130.0 (C-4,5), 46.9/40.1 (C-2,8), 26.1/23.7/21.6 (C-3,6,7).

9-Oxabicyclo[6.1.0]nonan-4-on (5): 27.1 g (218 mmol) 4 werden in 400 ml Dichlormethan (getrocknet über CaCl₂) gelöst und auf 0 bis 5 °C gekühlt. Dazu tropft man unter Röhren eine Lösung von 44.5 g (219 mmol) 85proz. MCPBA in 500 ml Dichlormethan. Anschließend wird die Reaktionslösung noch 5 h bei Raumtemp. gerührt, wobei m-Chlorbenzoësäure ausfällt. Das Filtrat wird mit 3 × 100 ml 5proz. Natronlauge, 3 × 100 ml gesättigter NaHCO₃-Lösung und 3 × 100 ml Wasser gewaschen. Die organische Phase trocknet man mit MgSO₄ und zieht das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer ab. Als Rückstand erhält man einen Feststoff, der aus hochsiedendem Petrolether (90–120 °C) umkristallisiert wird. Farblose Kristalle, Schmp. 77–79 °C, Ausb. 27.0 g (88%). — IR (KBr): 2940 cm⁻¹, 2860, 1690, 1457, 1448, 1439, 1340, 1328, 1203, 1010, 958, 909, 860, 843, 774. — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 2.86$ (m, 1H), 2.79 (m, 1H), 2.57 (m, 1H), 2.43 (m, 2H), 2.27 (m, 3H), 1.86 (m, 1H), 1.75 (m, 2H), 1.22 (m, 1H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 214.6$ (C-4), 55.1/55.0 (C-1,8), 41.7/40.4 (C-3,5), 28.3/23.7/22.5 (C-2,6,7).

9-Oxabicyclo[6.1.0]nonan-4-on-semicarbazone (6): 24.0 g (292 mmol) wasserfreies Natriumacetat werden mit 21.5 g (193 mmol) Semicarbazid-hydrochlorid verrieben und in 500 ml Ethanol kurz aufgekocht. Zu der heiß filtrierten Lösung gibt man 27.0 g (193 mmol) 5 und kocht 45 min unter Rückfluß. Nachdem die Reaktionslösung auf Raumtemp. abgekühlt ist, wird sie filtriert und das Produkt im Kühlschrank auskristallisiert. Farblose Kristalle, Schmp. 184 °C (aus Methanol), Ausb. 22.8 g (60%). — IR (KBr): 3440 cm⁻¹, 3300, 3205, 2970/2945, 1665, 1568, 1458, 1419, 1349, 1153, 1062, 1030, 950, 919, 860, 778. — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 7.93$ (s, 1H, NH, Unterschüßkonfiguration), 7.68 (s, 1H, NH, Überschüßkonfiguration), 5.3–6.9 (4H, NH₂, beide Komponenten), 2.80–2.94 (m, 4H), 1.20–2.55 (Multipletts der übrigen CH₂-Gruppen). — ¹³C-NMR (CDCl₃): Hauptkomponente: $\delta = 157.0$ (C-4), 153.1 (C-10), 55.2/54.9 (C-1,8), 35.0/28.6/27.8/24.7/20.3 (C-2,3,5,6,7); Nebenkomponente: $\delta = 55.1/54.7$ (C-1,8), 35.1/27.2/25.4/25.3/23.5 (C-2,3,5,6,7). Die sehr intensitätsschwachen Signale für C-4 und C-10 werden infolge der geringen Löslichkeit nicht mehr gefunden. — MS (70 eV): m/z (%) = 197 (52, M⁺), 125 (54), 107 (58), 97 (44), 95 (32), 83 (42), 81 (77), 80 (35), 79 (88), 67 (73), 57 (33), 55 (83), 54 (40), 53 (40), 44 (63), 43 (38), 41 (100).

C₉H₁₅N₃O₂ (197.2) Ber. C 54.77 H 7.66 N 21.30
Gef. C 54.12 H 7.41 N 20.94

4,5,6,6a,7a,8-Hexahydrooxireno[4,5]cycloocta[1,2-d]/1,2,3]-selenadiazol (7): 8.0 g (40.6 mmol) 6 werden in 400 ml wasserfreiem Dioxan suspendiert. Unter Ausschluß von Licht gibt man innerhalb von 90 min 18.0 g (162.3 mmol) festes Selendioxid zu und röhrt anschließend noch 36 h bei Raumtemp. Die Reaktionslösung wird filtriert und der Rückstand mit Dioxan gewaschen. Das Solvens wird bei 15–20 °C unter Lichtausschluß im Rotationsverdampfer

abgezogen. Der rote Rückstand wird mit 5×150 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen werden mit 3×150 ml Wasser gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Man entfernt das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer und chromatographiert das Rohprodukt an einer Kieselgelsäule (60×4 cm; Toluol/Essigester, 7:3). Gesamtausb. 3.53 g. Als erste Fraktion wird das Selenadiazol 7 erhalten. Gelber Feststoff, Schmp. $120-121^\circ\text{C}$, Ausb. 2.04 g (22%). — IR (KBr): 2985 cm^{-1} , 2920, 2840, 1493, 1457, 1432, 1365, 1330, 1295, 1280, 1270, 1200, 1020, 957, 910, 852, 843, 775, 677. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)¹⁰: $\delta = 3.80$ [dd, 1 H, 10-H_a, $^2J(10\text{H}_a, 10\text{H}_a) = 14.0$ Hz, $^3J(10\text{H}_a, 9\text{-H}) = 4.4$ Hz], 3.81 (m, 1 H, 4-H_c), 3.15 [m, 1 H, 9-H, $^3J(9\text{-H}, 7\text{-H}) = 4.4$ Hz, $^3J(9\text{-H}, 10\text{-H}_a) = 4.4$ Hz, $^3J(9\text{-H}, 10\text{-H}_a) = 8.8$ Hz], 2.92 (m, 1 H, 7-H), 2.89 (m, 1 H, 10-H_a), 2.86 (m, 1 H, 4-H_a), 2.48 (m, 1 H, 6-H_c), 2.06 (m, 1 H, 5-H_c), 1.70 (m, 1 H, 5-H_a), 1.41 (m, 1 H, 6-H_a). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 162.3$ (C-3a), 154.4 (C-10a), 56.9 (C-9), 54.8 (C-7), 29.4 (C-6), 28.8 (C-4), 26.9 (C-10), 24.2 (C-5). — MS (70 eV): m/z (%) = 230 (1%, M^+ , Selenmuster), 202 (1, $\text{M} - \text{N}_2^{1+}$, Selenmuster), 184 (3, $\text{M} - \text{N}_2 - \text{H}_2\text{O}^{1+}$, Selenmuster), 121 (14, $\text{M} - \text{N}_2 - \text{SeH}^{1+}$), 93 (100), 91 (95).

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{OSe}$ (229.2) Ber. C 41.92 H 4.40 N 12.23
Gef. C 41.89 H 4.28 N 12.66

Als zweite Fraktion erhält man ein Gemisch von 5 und 8. Dieses wird zur besseren Trennung erneut an einer Kieselgelsäule (60×4 cm) mit Dichlormethan/Essigester (19:1) chromatographiert. Dabei erhält man zunächst 810 mg (14%) wiedergewonnenes Keton 5. Als weitere Fraktion wird die Verbindung 8 isoliert.

4,5,6,7-Tetrahydrocycloocta[1,2-d//1,2,3]selenadiazol-7-ol (8): Rötliches Öl, Ausb. 670 mg (7%). — IR (rein): 3390 cm^{-1} , 2920, 2825, 1490, 1430, 1332, 1295, 1099, 1018, 977, 927, 880, 841, 736, 667. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.55$ (dd, 1 H, 9-H), 5.95 (dd, 1 H, 8-H), 4.03 (m, 1 H, 7-H), 3.64 (dd, 1 H, 4-H), 2.80 (br. s, 1 H, OH), 2.64 (dd, 1 H, 4-H), 2.09, m, 1 H/1.83, m, 1 H/1.62, m, 2 H (5,6-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 160.9$ (C-3a), 152.6 (C-9a), 140.0 (C-8), 116.9 (C-9), 70.0 (C-7), 33.9 (C-6), 27.5 (C-4), 23.0 (C-5).

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{OSe}$ (229.2) Ber. C 41.92 H 4.40 N 12.23
Gef. C 41.65 H 4.23 N 12.71

9-Oxabicyclo[6.1.0]non-3-in (9): 600 mg (2.6 mmol) 7 werden, mit 5.0 g Kupferpulver vermischt, in das Thermolysegefäß gebracht. Die Apparatur wird mehrmals mit Stickstoff gespült. Dann evakuiert man auf 10 Torr, taucht den Thermolysekolben in ein 195°C heißes Siliconbad und erniedrigt den Druck auf 0.9 Torr, sobald die Reaktion einsetzt. Das Thermolysat wird in einer Kühlzelle bei -196°C ausgefroren. Man reinigt es an einer wassergekühlten Kieselgelsäule (2×15 cm, CH_2Cl_2) und zieht das Lösungsmittel bei 0°C ab. Schmp. -15°C , Ausb. 79 mg (25%). — IR (rein): 2930 cm^{-1} , 2850, 2200, 1425, 833. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 294 K): $\delta = 1.73$ (m), 2.10 (m), 2.23 (m), 2.35 (m), 2.68 (m), 2.88 (m), 3.37 (br. s). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 203 K)¹⁰: $\delta = 3.54$ (m), 3.09 (m), 2.82 (m), 2.59 (m), 2.43 (m), 2.28 (m), 2.04 (m), 1.63 (m), 1.33 (m). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 294 K): $\delta = 96.1$ (C-4), 91.8 (C-3), 60.0/57.2 (C-1,8), 27.0/25.2 (C-6,7), 20.9/20.3 (C-2,5). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 223 K) von 9a: $\delta = 96.5$ (C-4), 87.7 (C-3), 57.4/55.5 (C-1,8), 26.9/23.4 (C-6,7),

21.6/20.1 (C-2,5); von 9b: 95.8 (C-4), 93.3 (C-3), 61.1/58.2 (C-1,8), 27.7/23.8 (C-6,7), 20.4/20.0 (C-2,5). — MS (70 eV): m/z (%) = 122 (3, M^{+}), 121 (15, $\text{M} - \text{H}^{+}$), 107 (4, $\text{M} - \text{CH}_3\text{I}^{+}$), 103 (6, $\text{M} - \text{H} - \text{H}_2\text{O}^{+}$), 94 (58, $\text{M} - \text{C}_2\text{H}_4\text{I}^{+}$), 91 (53, C_2H_7^{+}), 79 (53), 77 (100, C_6H_5^{+}).

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$ (122.1) Ber. C 78.65 H 8.25 O 13.10
Gef. C 78.38 H 8.40 O 13.22

Thermolyse von 7 in Gegenwart von Tetraphenylcyclopentadienon: 50 mg (0.22 mmol) 1,2,3-Selenadiazol 7 und 115 mg (0.30 mmol) Tetracyclon werden in 5 ml Xylool bei etwa 140°C unter Rückfluß gekocht. Die Reaktion wird dünnenschichtchromatographisch verfolgt. Nach 1 h hat sich das Selenadiazol fast vollständig zersetzt. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand an einer Kieselgelsäule (3 × 60 cm, Toluol) chromatographiert. Als erste Fraktion wird überschüssiges Tetracyclon eluiert. Die zweite Fraktion besteht aus dem Absangprodukt 10, das aus Methanol umkristallisiert wird.

1a,2,3,4,9a-Hexahydro-5,6,7,8-tetraphenylbenzo[4,5]cycloocta[1,2-b]oxirene (10): Schmp. $219-221^\circ\text{C}$, Ausb. 34 mg (32%). — IR (KBr): 3058 cm^{-1} , 3023, 2940/2925, 2855, 1600, 1495, 1465, 1443, 1412, 1078, 1033, 978, 961, 878, 760, 745, 701. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.28$ (m, 4 H), 7.04—6.75 (m, 16 H), 3.28 (dd, 1 H), 2.96 (m, 1 H), 2.86 (m, 1 H), 2.71 (m, 1 H), 2.47 (m, 1 H), 2.32 (m, 1 H), 1.71 (m, 1 H), 1.58 (m, 2 H), 1.45 (m, 1 H). — MS (70 eV): m/z (%) = 478 (39, M^{+}), 71 (53), 69 (42), 57 (100), 55 (52), 43 (73), 41 (36).

$\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{O}$ (478.2) Ber. C 90.34 H 6.32 O 3.34
Gef. C 90.01 H 6.44 O 3.55

CAS-Registry-Nummern

1: 1002-34-2 / 2: 106622-80-4 / 3: 4277-34-3 / 4: 6925-14-0 / 5: 34958-38-8 / 6 (E-Isomeres): 106622-81-5 / 6 (Z-Isomeres): 106543-65-1 / 7: 106543-66-2 / 8: 106543-67-3 / 9: 106543-68-4 / 10: 106543-69-5 / Tetraphenylcyclopentadienon: 479-33-4

- ¹ H. Meier, E. Stavridou, C. Storek, *Angew. Chem.* **98** (1986) 838; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 809.
- ² N. Heap, G. Whitham, *J. Chem. Soc. B*, **1966**, 164.
- ³ J. K. Crandall, D. B. Banks, R. A. Colyer, R. J. Watkins, J. P. Arrington, *J. Org. Chem.* **33** (1968) 423.
- ⁴ C. Ganter, J.-F. Moser, *Helv. Chim. Acta* **54** (1971) 2228.
- ⁵ H. Meier, N. Hanold, T. Molz, H. J. Bissinger, H. Kolshorn, J. Zountas, *Tetrahedron* **42** (1986) 1711, und dort zitierte Literatur.
- ⁶ Die Numerierung der Kerne unterscheidet sich von der Nomenklatur-Numerierung.
- ⁷ O. Zimmer, H. Meier, *Chem. Ber.* **114** (1981) 2938.
- ⁸ Eine genaue Konformationsanalyse von 9 ist in Bearbeitung.
- ⁹ A. Bowers, T. G. Halsall, E. R. H. Jones, A. J. Lemkin, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2548.
- ¹⁰ Auch die Messung bei 203 K und 400 MHz führt noch zu stark überlagerten Signalen. Eine exakte Zuordnung ist im Rahmen der Konformationsanalyse vorgesehen. Das Verhältnis von 9a:9b = 3:7 lässt sich aus der Integration der Banden bei $\delta = 3.54$ (Hauptkomponente, 1 H) und $\delta = 3.09$ (Nebenkomponente, 2 H) bestimmen.

[294/86]