

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

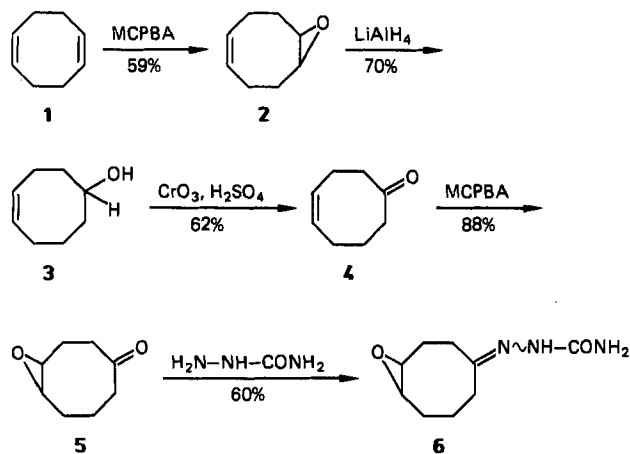
Herbert Meier\*, Winfried Mayer und Heinz Kolshorn

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 Strukturnachweis 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  $\alpha$ -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 haben<sup>1)</sup>, 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.

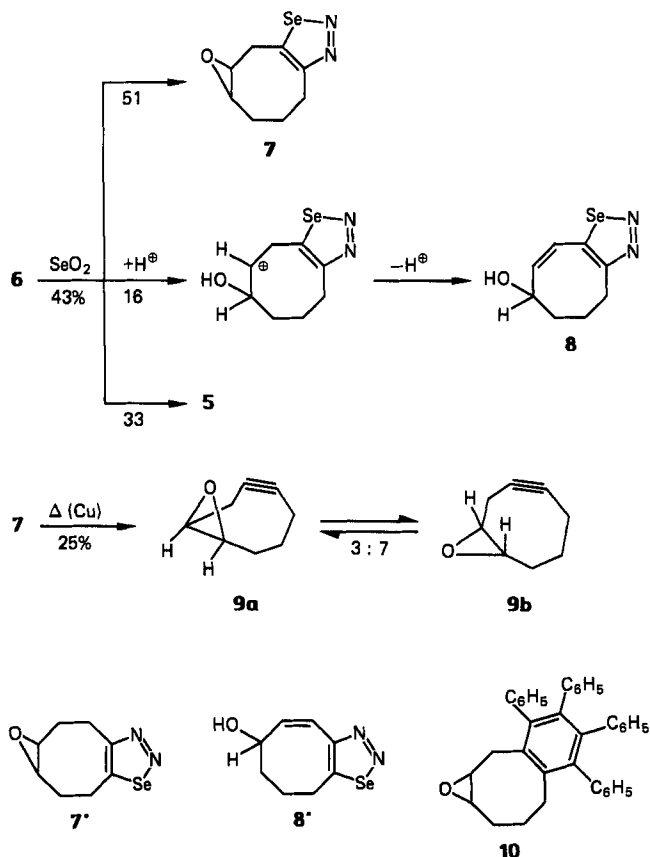


Die siebenstufige Synthese von 9 beginnt mit 1,5-Cyclooctadien (1). Die Verbindungen 2 bis 5 wurden mit einer ähnlichen Reaktionssequenz bereits gewonnen<sup>2–4)</sup>, wobei wir unter etwas veränderten Reaktionsbedingungen *m*-Chlorperbenzoesäure (MCPBA) an Stelle von Peressigsäure eingesetzt haben. 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-Methode<sup>5)</sup>; wir haben dazu 6 mit festem Selendioxyd 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 <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-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 <sup>13</sup>C-Signale innerhalb

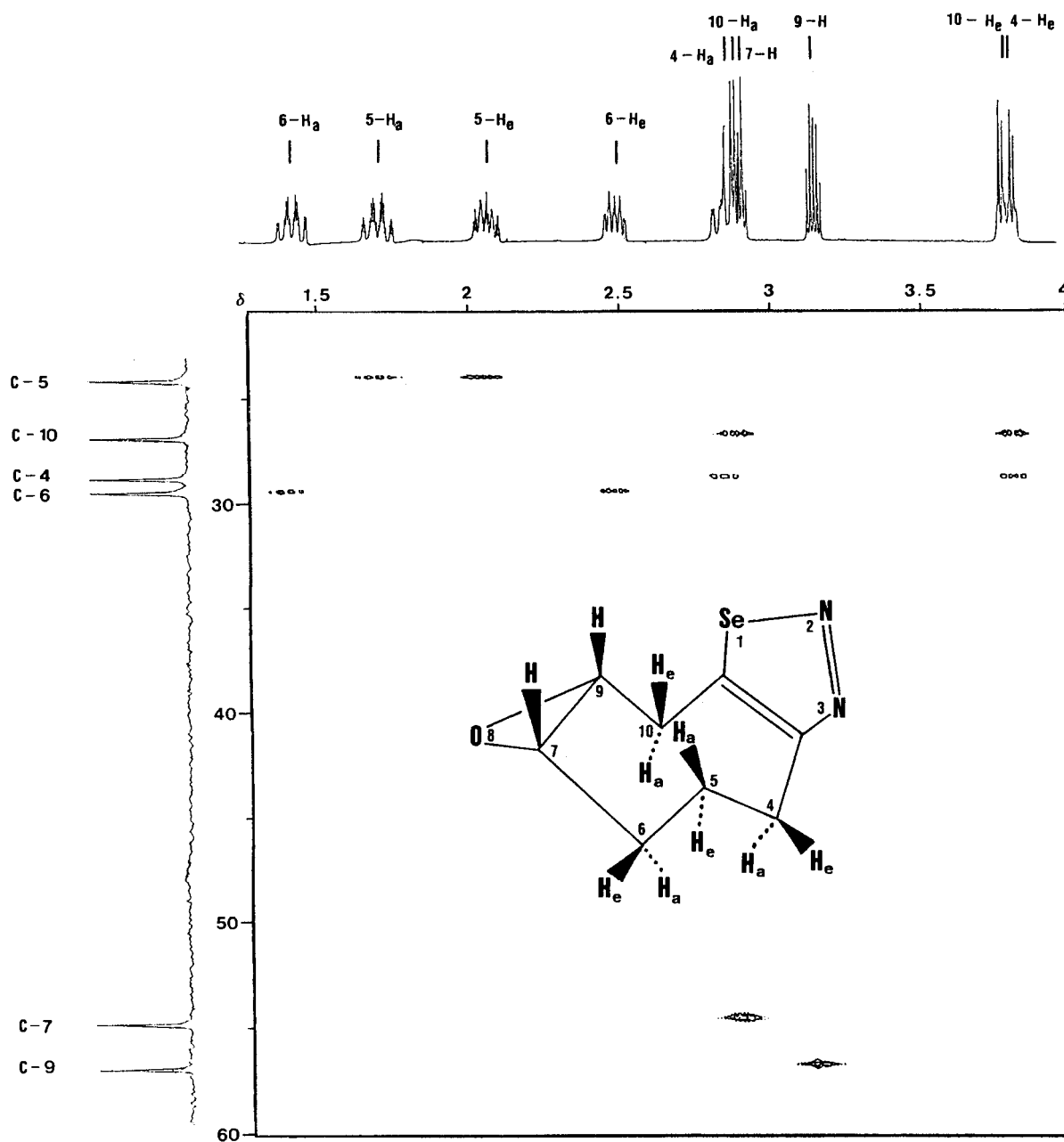


Abb. 1.  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -Verschiebungskorrelation von 4,5,6,6a,7a,8-Hexahydrooxireno[4,5]cycloocta[1,2-*d*][1,2,3]selenadiazol (7)<sup>6)</sup> (Messung in  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ -Werte bezogen auf  $\text{CDCl}_3/\text{CHCl}_3$  als Standard)

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  $^{77}\text{Se}$ -Satellitenmessung festgelegt werden konnte. Die  $^1J_{\text{C,Se}}$ -Kopplung von C-10a beträgt  $135.9 \pm 1.3$  Hz. In Abb. 2 ist das Konturdiagramm der  $^1\text{H}$ -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- $\text{H}_e$   $\xrightarrow{^3J}$  9-H  $\xrightarrow{^3J}$  7-H  $\xrightarrow{^3J}$  6- $\text{H}_e$   $\xrightarrow{^3J}$  5- $\text{H}_e$   $\xrightarrow{^3J}$  4- $\text{H}_e$ ,  
die gestrichelte Linie dem Weg

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

Damit ist eine eindeutige Zuordnung aller  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -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  $\text{H}_a$  bei höherem Feld liegen als die entsprechenden pseudoäquatorialen  $\text{H}_e$ . Die Aufspaltungen liegen zwischen 0.4 und 1.1 ppm.

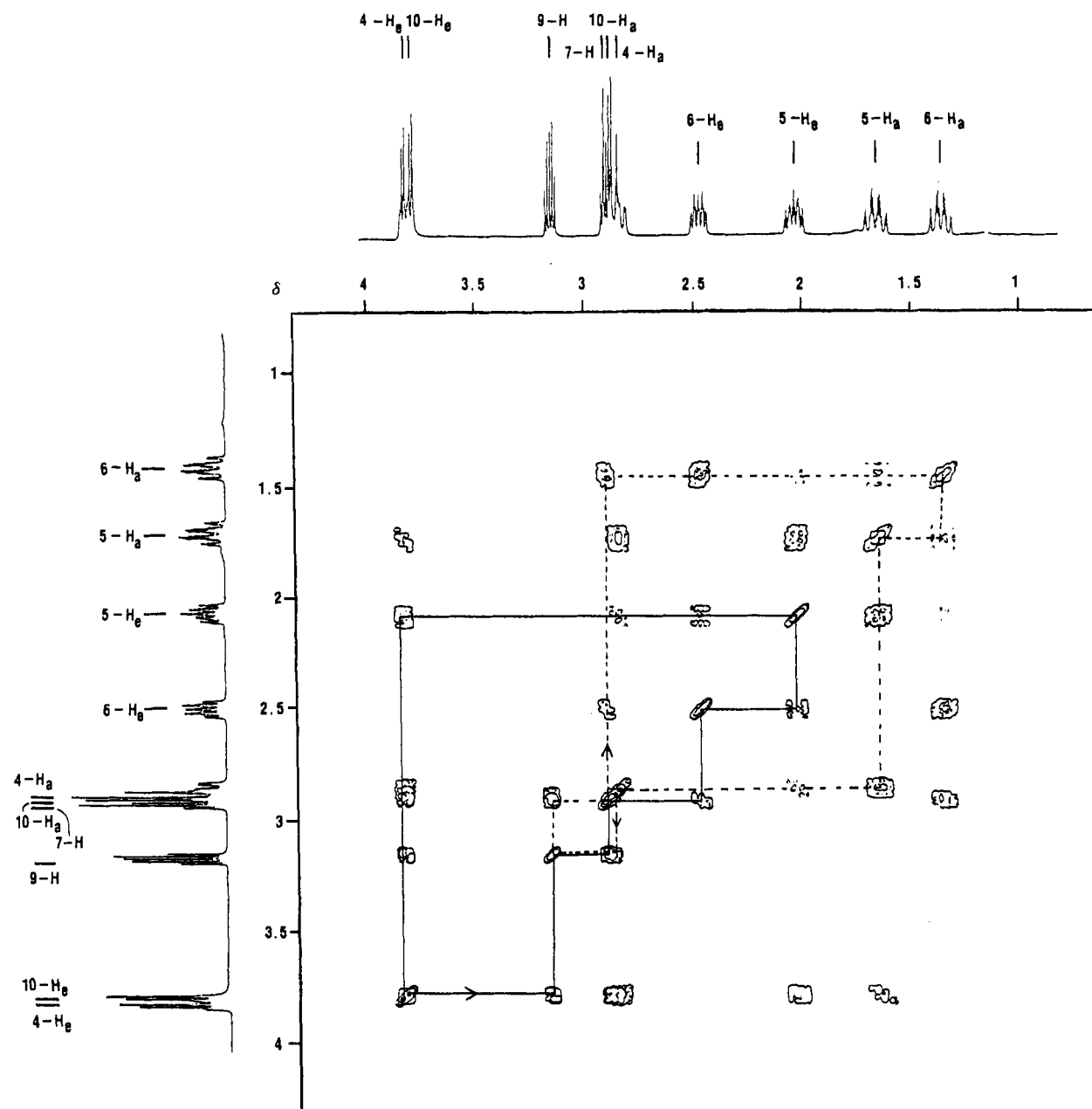


Abb. 2. Homonucleare  $^1\text{H}$ -Verschiebungskorrelation von 4,5,6,6a,7a,8-Hexahydrooxireno[4,5]cycloocta[1,2-d][1,2,3]selenadiazol (**7**)<sup>6)</sup> (COSY 45 N, Messung in  $\text{CDCl}_3$  bei 400 MHz,  $\delta$ -Werte bezogen auf  $\text{CHCl}_3$  als Standard)

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 Selenoxid erfolgt also streng regioselektiv. Das *Z/E*-Verhältnis auf der Semicarbazon-Stufe **6** spielt dabei keine Rolle, weil in dem Reaktionsmedium eine schnelle Äquibrierung stattfindet<sup>7)</sup>.

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 Selenoxid in Wasser) an Stelle von festem Selenoxid 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  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale von **9** sind bereits bei Raumtemperatur stark verbreitert. Bei  $-50^\circ\text{C}$  ist man im Bereich des langsamen Austausches und man erkennt im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zwei Sätze von jeweils

acht Signalen. Dabei fallen besonders die Verschiebungsdifferenzen  $\Delta\delta$  der acetylenischen C-Atome auf. Während C-4 bei der Unterschlußkomponente 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 Unterschlußkomponente die ungünstigere Konformation a zu<sup>9)</sup>.

Fragmentiert man das Selenadiazol 7 in siedendem Xylol 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-<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren: AM 400 der Firma Bruker, CDCl<sub>3</sub> ( $\delta = 7.2399$  bzw.  $\delta = 76.999$ ) als Lösungsmittel und interner Standard. – Massenspektren: MAT 711 und CH 7 A der Firma Varian, 70 eV Ionisierungsenergie. – Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Labor des Organisch-Chemischen Instituts der Universität Mainz ausgeführt. – Schmelz- und Siedepunkte: Unkorrigiert.

**9-Oxabicyclo[6.1.0]non-4-en (2):** 43.3 g (400 mmol) 1,5-Cyclooctadien (I) werden in 500 ml über CaCl<sub>2</sub> getrocknetem Dichlormethan gelöst und auf 5–10 °C gekühlt. Dazu tropft man unter Rühren eine Lösung von 85.3 g (420 mmol) 85proz. *m*-Chlorperbenzoesäure (MCPBA) in 1000 ml Dichlormethan. Nach Beendigung des Zutropfens wird noch 4 h bei Raumtemp. gerührt, wobei sich *m*-Chlorperbenzoesäure abscheidet. Nach Filtration wird die organische Phase mit 3 × 200 ml 5proz. Natronlauge, 3 × 200 ml gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und 3 × 200 ml Wasser gewaschen. Anschließend trocknet man über MgSO<sub>4</sub>, zieht das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer ab und destilliert das Rohprodukt bei vermindertem Druck. Farblose Flüssigkeit, Sdp. 79–81°C/14 Torr (Lit.<sup>3)</sup> Sdp. 98–100°C/37 Torr), Ausb. 29.5 g (59%). – IR (rein): 2990 cm<sup>-1</sup>, 2930, 2880, 1645, 1480, 1440, 1420, 930, 860. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 5.43$  (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). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 128.6$  (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 Rühren langsam zu einer eisgekühlten Suspension von 5.1 g (134 mmol) LiAlH<sub>4</sub> 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 MgSO<sub>4</sub> zu und rührt 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.<sup>3)</sup> Sdp. 101–105°C/10 Torr), Ausb. 21.2 g (70%). – IR (rein): 3330 cm<sup>-1</sup>, 3005, 2920, 2830, 1643, 1460/1445, 1340, 1283, 1240, 1205, 1120, 1090, 1050, 1035, 990, 978, 945, 885, 869, 765, 725. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 5.63$ , 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). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 130.1/129.4$  (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 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) gelöst und 55 ml Standard-Jones-Reagenz so zutropft, daß die Temperatur der Reaktionslösung 15°C

nicht übersteigt. Am Ende des Zutropfens sollte die Lösung eine beständige Rotfärbung zeigen. Man rührt dann noch einige min bei Raumtemp. und zerstört den Überschuß an Jones-Reagenz<sup>9)</sup> 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 NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und 2 × 200 ml gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und anschließend über MgSO<sub>4</sub> 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<sup>-1</sup>, 3005, 2920, 2876, 1692, 1469, 1439, 1415, 1340, 1328, 1221, 1198, 1102, 1080, 970, 882, 842, 730. – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 214.4$  (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 CaCl<sub>2</sub>) gelöst und auf 0 bis 5°C gekühlt. Dazu tropft man unter Rühren 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*-Chlorperbenzoesäure ausfällt. Das Filtrat wird mit 3 × 100 ml 5proz. Natronlauge, 3 × 100 ml gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und 3 × 100 ml Wasser gewaschen. Die organische Phase trocknet man mit MgSO<sub>4</sub> 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<sup>-1</sup>, 2860, 1690, 1457, 1448, 1439, 1340, 1328, 1203, 1010, 958, 909, 860, 843, 774. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 2.86$  (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). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 214.6$  (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-semicarbazon (6):** 24.0 g (292 mmol) wasserfreies Natriumacetat werden mit 21.5 g (193 mmol) Semicarbazid-hydrochlorid verrieben und in 500 ml Ethanol kurz aufgeköcht. Zu der heiß filtrierte 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<sup>-1</sup>, 3300, 3205, 2970/2945, 1665, 1568, 1458, 1419, 1349, 1153, 1062, 1030, 950, 919, 860, 778. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.93$  (s, 1H, NH, Unterschlußkonfiguration), 7.68 (s, 1H, NH, Überschlußkonfiguration), 5.3–6.9 (4H, NH<sub>2</sub>, beide Komponenten), 2.80–2.94 (m, 4H), 1.20–2.55 (Multipletts der übrigen CH<sub>2</sub>-Gruppen). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 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); Nebenkompente:  $\delta = 55.1/54.7$  (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<sup>+</sup>), 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).

C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (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 rührt 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  $5 \times 150$  ml Ether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen werden mit  $3 \times 150$  ml Wasser gewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Man entfernt das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer und chromatographiert das Rohprodukt an einer Kieselgelsäule ( $60 \times 4$  cm; Toluol/Essigester, 7:3). Gesamtausbeute 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):  $2985\text{ cm}^{-1}$ , 2920, 2840, 1493, 1457, 1432, 1365, 1330, 1295, 1280, 1270, 1200, 1020, 957, 910, 852, 843, 775, 677. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.80$  [dd, 1H, 10-H<sub>e</sub>,  $^3J(10\text{H}_e, 10\text{H}_a) = 14.0$  Hz,  $^3J(10\text{H}_e, 9\text{-H}) = 4.4$  Hz], 3.81 (m, 1H, 4-H<sub>a</sub>), 3.15 [m, 1H, 9-H,  $^3J(9\text{-H}, 7\text{-H}) = 4.4$  Hz,  $^3J(9\text{-H}, 10\text{-H}_e) = 4.4$  Hz,  $^3J(9\text{-H}, 10\text{-H}_a) = 8.8$  Hz], 2.92 (m, 1H, 7-H), 2.89 (m, 1H, 10-H<sub>a</sub>), 2.86 (m, 1H, 4-H<sub>a</sub>), 2.48 (m, 1H, 6-H<sub>a</sub>), 2.06 (m, 1H, 5-H<sub>a</sub>), 1.70 (m, 1H, 5-H<sub>a</sub>), 1.41 (m, 1H, 6-H<sub>a</sub>). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 162.3$  (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%,  $\text{M}^{++}$ , Selenmuster), 202 (1,  $\text{M} - \text{N}_2^{++}$ , Selenmuster), 184 (3,  $\text{M} - \text{N}_2 - \text{H}_2\text{O}^{++}$ , Selenmuster), 121 (14,  $\text{M} - \text{N}_2 - \text{SeH}^{++}$ ), 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 ( $60 \times 4$  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):  $3390\text{ cm}^{-1}$ , 2920, 2825, 1490, 1430, 1332, 1295, 1099, 1018, 977, 927, 880, 841, 736, 667. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.55$  (dd, 1H, 9-H), 5.95 (dd, 1H, 8-H), 4.03 (m, 1H, 7-H), 3.64 (dd, 1H, 4-H), 2.80 (br. s, 1H, OH), 2.64 (dd, 1H, 4-H), 2.09, m, 1H/1.83, m, 1H/1.62, m, 2H (5,6-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 160.9$  (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  $195^\circ\text{C}$  heißes Siliconbad und erniedrigt den Druck auf 0.9 Torr, sobald die Reaktion einsetzt. Das Thermolysat wird in einer Kühlfalle bei  $-196^\circ\text{C}$  ausgefroren. Man reinigt es an einer wassergekühlten Kieselgelsäule ( $2 \times 15$  cm,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) und zieht das Lösungsmittel bei  $0^\circ\text{C}$  ab. Schmp.  $-15^\circ\text{C}$ , Ausb. 79 mg (25%). — IR (rein):  $2930\text{ cm}^{-1}$ , 2850, 2200, 1425, 833. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 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). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 203 K)<sup>10</sup>:  $\delta = 3.54$  (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). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 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). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 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,  $\text{M}^{++}$ ), 121 (15,  $\text{M} - \text{H}^{++}$ ), 107 (4,  $\text{M} - \text{CH}_3^{++}$ ), 103 (6,  $\text{M} - \text{H} - \text{H}_2\text{O}^{++}$ ), 94 (58,  $\text{M} - \text{C}_2\text{H}_4^{++}$ ), 91 (53,  $\text{C}_7\text{H}_7^+$ ), 79 (53), 77 (100,  $\text{C}_6\text{H}_5^+$ ).

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$  (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 Xylol bei etwa  $140^\circ\text{C}$  unter Rückfluß gekocht. Die Reaktion wird dünnschichtchromatographisch verfolgt. Nach 1 h hat sich das Selenadiazol fast vollständig zersetzt. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand an einer Kieselgelsäule ( $3 \times 60$  cm, Toluol) chromatographiert. Als erste Fraktion wird überschüssiges Tetracyclon eluiert. Die zweite Fraktion besteht aus dem Abfangprodukt **10**, das aus Methanol umkristallisiert wird.

1a,2,3,4,9,9a-Hexahydro-5,6,7,8-tetraphenylbenzo[4,5]cycloocta[1,2-b]oxiren (**10**): Schmp.  $219-221^\circ\text{C}$ , Ausb. 34 mg (32%). — IR (KBr):  $3058\text{ cm}^{-1}$ , 3023, 2940/2925, 2855, 1600, 1495, 1465, 1443, 1412, 1078, 1033, 978, 961, 878, 760, 745, 701. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.28$  (m, 4H), 7.04–6.75 (m, 16H), 3.28 (dd, 1H), 2.96 (m, 1H), 2.86 (m, 1H), 2.71 (m, 1H), 2.47 (m, 1H), 2.32 (m, 1H), 1.71 (m, 1H), 1.58 (m, 2H), 1.45 (m, 1H). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 478 (39,  $\text{M}^{++}$ ), 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

- <sup>11</sup> H. Meier, E. Stavridou, C. Storek, *Angew. Chem.* **98** (1986) 838; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 809.
- <sup>12</sup> N. Heap, G. Whitham, *J. Chem. Soc. B*, **1966**, 164.
- <sup>13</sup> J. K. Crandall, D. B. Banks, R. A. Colyer, R. J. Watkins, J. P. Arrington, *J. Org. Chem.* **33** (1968) 423.
- <sup>14</sup> C. Ganter, J.-F. Moser, *Helv. Chim. Acta* **54** (1971) 2228.
- <sup>15</sup> H. Meier, N. Hanold, T. Molz, H. J. Bissinger, H. Kolshorn, J. Zoutsas, *Tetrahedron* **42** (1986) 1711, und dort zitierte Literatur.
- <sup>16</sup> Die Numerierung der Kerne unterscheidet sich von der Nomenklatur-Numerierung.
- <sup>17</sup> O. Zimmer, H. Meier, *Chem. Ber.* **114** (1981) 2938.
- <sup>18</sup> Eine genaue Konformationsanalyse von **9** ist in Bearbeitung.
- <sup>19</sup> A. Bowers, T. G. Halsall, E. R. H. Jones, A. J. Lemin, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2548.
- <sup>20</sup> 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, 1H) und  $\delta = 3.09$  (Nebenkomponente, 2H) bestimmen.

[294/86]