

Synthese mittlerer und großer Ringe, XVIII¹⁾

Anwendungsbreite und Grenzen der Synthese von 3,6-Hexanooxepinen aus Furanen und Cyclooctin

Uwe Vagt, Margret Haase, Joachim Konusch und Werner Tochtermann*

Institut für Organische Chemie der Universität Kiel,
Olshausenstr. 40, D-2300 Kiel 1

Eingegangen am 20. November 1986

Die Synthese von zehn 3,6-Hexanooxepinen 3 aus Furanen und Cyclooctin wird beschrieben. Dabei können die Substituenten entweder zu Beginn, d. h. in 3,4-Stellung der Furane, oder nachträglich durch Abwandlung der Oxepine variiert werden. Das Verfahren versagte beim Vorliegen von zwei Cyan- und Methoxygruppen. Die Regioselektivität der Bildung von 3 aus den Oxaquadricyclanen 2 wird diskutiert.

Synthesis of Medium and Large Rings, XVIII¹⁾. — Scope and Limitation of the Synthesis of 3,6-Hexanooxepines from Furans and Cyclooctyne

The synthesis of ten 3,6-hexanooxepines 3 from furans and cyclooctyne is described. The substituents can be varied either in the starting material, i. e. in the 3,4 position of the furans, or by later modification of the oxepines 3. The approach failed with two cyano and methoxy groups. The regioselectivity of the formation of the oxepines 3 from the oxaquadricyclanes 2 is discussed.

In den letzten Jahren haben wir eine ganze Reihe von Abwandlungsmöglichkeiten von 3,6-Hexanooxepinen 3 vorgestellt: Ausgehend von 3 konnten unter anderem Cyclodecadiene²⁾, [6]Paracyclophane^{3–5)}, Bicyclo[6.2.2]dodecene⁶⁾ und Methanohydroazulene⁷⁾ synthetisiert werden. Von den beiden Möglichkeiten^{2,6,8)} zur Gewinnung von 3,6-Alkanooxepinen eignet sich für die hexa-überbrückten Vertreter besonders die Diels-Alder-Reaktion von Furanen mit Cyclooctin⁹⁾ und dessen Derivaten¹⁰⁾. Die zunächst resultierenden Oxanorbornadiene 1 werden dann einer Prinzbach-Reaktionsfolge¹¹⁾, d. h. der Belichtung zu 2 und deren Thermolyse zu 3, unterworfen.

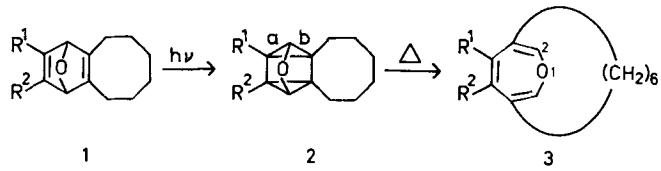
In früheren Mitteilungen haben wir vor allem Beispiele mit Estergruppen beschrieben. In Anbetracht des Synthesepotentials von 3 waren wir an einer möglichst breiten Variation von R¹ und R² interessiert und berichten hier über die diesbezüglichen Möglichkeiten der Synthese von 3¹²⁾.

Präparative Ergebnisse

Diels-Alder-Reaktionen von Cyclooctin mit elektronenarmen Dienen gehören zum Typ mit inversem Elektronenbedarf¹³⁾. In Anbetracht der hohen, durch die Ringspannung dieses Dienophils bedingten Reaktivität lassen sich aus der Reihe der Furane sowohl 3,4-disubstituierte Vertreter mit elektronenanziehenden (z. B. R¹ = R² = CO₂C₂H₅)²⁾ als auch elektronenspendenden Substituenten (R¹ = R² = OCH₃)¹⁴⁾ in guten Ausbeuten zu 1 umsetzen.

Diese liegen bei dem früher²⁾ beschriebenen Bis(ethoxycarbonyl)-Derivat (1a, R¹ = R² = CO₂C₂H₅ statt H) über 70%, erreichen bei 1c 90% und betragen bei dem sehr empfindlichen 1d immerhin noch 67%. Das Verfahren ist allerdings dann ungeeignet, wenn infolge von Retro-Diels-Alder-Spaltungen kompliziertere Produkte entstehen. Dies ist z. B. der Fall bei Verwendung von 3,4-Dicyanfuran¹²⁾ und 3-Furancarbonsäure-ethylester^{4,12)}. Erwähnenswert ist auch, daß bei 140 °C im Glasautoklaven die Umsetzung mit Furan selbst (Ausb. an 1a 46%) und mit 3-Methylfuran (Ausb. an

1b 68%) gelang. Im Unterschied zu den Arinen lassen sich reaktive Cycloalkine im allgemeinen nur mit komplizierteren Furancen oder anderen Dienen abfangen¹⁵⁾, was durch die hier angewandten Bedingungen indirekt bestätigt wird. Schließlich konnten auch ausgehend von zwei von uns früher hergestellten Cycloocta- bzw. Cyclododeca[c]furanen^{6,8)} die doppelt anellierten Oxanorbornadiene 1j und 1k gewonnen werden.



R ¹	R ²	R ¹	R ²
a	H	g	CH ₃
b	CH ₃	h	CH ₂ CN
c	CH ₂ OAc	i	CH ₂ CO ₂ CH ₃
d	OCH ₃	j	—(CH ₂) ₆ —
e	CH ₂ OH	k	—(CH ₂) ₁₀ —
f	CH ₂ Br	l	COOCH ₃
			COOCH ₃

Ausgehend von 1a–c, j und k gelang die Prinzbach-Folge¹¹⁾ 1 → 2 → 3, wobei die Oxaquadricyclane in den Fällen 2c, j und k isoliert und charakterisiert, ansonsten direkt als Rohprodukte thermolysiert wurden.

Eine Ausnahme machte – in Einklang mit ähnlichen Erfahrungen von Prinzbach^{11c,16)} – das Dimethoxy-Derivat 1d, welches kein definiertes Photoprodukt 2d lieferte.

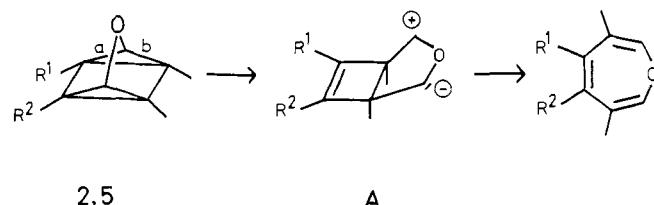
Die Konstitution der neuen Oxepine folgt aus den im Experimentellen Teil angegebenen Daten und durch Vergleich mit früher hergestellten Derivaten²⁴⁾. Das nachstehend beschriebene Diol 3e war mit einem Vergleichspräpa-

rat¹⁷⁾ identisch. Daß es sich bei der in 45proz. Ausb., bez. auf **1k**, isolierten Verbindung **3k** um ein 4,5-Decamethylen-3,6-hexanooxepin und nicht um die denkbare Alternative mit vertauschten Ringgrößen handelt, folgt aus der Inertheit von **3k** gegenüber Trifluoressigsäure und $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ ¹⁷⁾. Das Isomere mit 3,6-Decanoüberbrückung hätte durch diese Reagenzien aromatisiert werden müssen^{8,17)}.

Die vergleichsweise Reaktionsträgheit¹⁷⁾ aufgrund des ausbleibenden Valenztautomeriegleichgewichtes^{17,18)} mit den entsprechenden Arenoxiden erschließt auch anders substituierte Vertreter, die hier exemplarisch aus dem besonders leicht zugänglichen (Ausb. **2c** → **3c** 94%) Bis(acetoxymethyl)-Derivat **3c** hergestellt wurden. So konnten die Oxepine **3e–i** ohne Schwierigkeiten durch gängige Abwandlungen gewonnen werden (Einzelheiten im Experimentellen Teil).

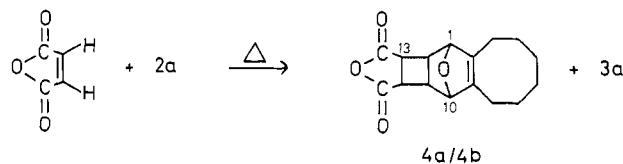
Mechanistische Betrachtungen zum Verlauf von Oxaquadricyclan-Thermolysen

Die thermische $3\sigma \rightarrow 3\pi$ -Isomerisierung der Oxaquadricyclane zu Oxepinen wird vorzugsweise zweistufig über eine 1,3-dipolare Cycloreversion zu einer Carbonylylid-Zwischenstufe **A** mit nachfolgender 1,5-elektrrocyclischer Ringöffnung gedeutet^{11,19,20)}.



Ein solcher Verlauf wird auch durch die gelungenen Cycloadditionen von Prinzbach und Mitarb.¹¹⁾ gestützt, die als Abfangreaktionen von **A** aufgefaßt werden können^{11,20)}. Die Möglichkeit radikalischer Prozesse wurde allerdings nie ausgeschlossen^{11,21)}.

Bei der Thermolyse von **2a** in Gegenwart von Maleinsäureanhydrid konnten wir neben **3a** in 9proz. Ausb. lediglich ein Gemisch stereoisomerer Addukte **4a/4b** isolieren.



In **4a/4b** erscheinen die HC-Protonen 1-H und 10-H im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum als Singulets, woraus wir die jeweilige *exo*-Anellierung des Cyclobutanringes an das Oxanorbornen-Gerüst ableiten. Andererseits folgt das Vorliegen von *exo-endo*-Isomeren an C-12 und C-13 durch Vergleich der Kopplungsmuster der vier Cyclobutanprotonen mit *cis-trans*-isomeren 1,2-Cyclobutandicarbonsäure-Derivaten²²⁾.

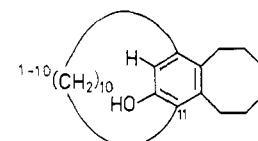
Additionen dieses Typs an Heteroquadricyclane, z. B. an **5b**, sind bereits früher von Kaupp und Prinzbach²³⁾ beschrieben worden. Die Konstitution eines 1:1-Adduktes von Acetylendicarbonsäure-dimethylester an **2a** konnte bislang

nicht geklärt werden. Der experimentelle Nachweis eines Dipols **A** bei den Folgereaktionen von **2** steht somit noch aus.

5	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	R^6
a	H	H	H	H	H	H
b	COOCH_3	COOCH_3	H	H	H	H
c	CF_3	CF_3	H	H	H	H
d	COOCH_3	COOCH_3	CH_3	H	H	CH_3
e	COOCH_3	COOCH_3	CH_2	H	H	$(\text{CH}_2)_6$

Bei den vorstehend beschriebenen Resultaten fällt insbesondere die Regioselektivität des Schrittes **2** → **3** auf, die die Prinzbach-Folge¹¹⁾ für unsere Synthese von Ansaverbindungen^{1–8)} präparativ ganz besonders wertvoll macht.

Während die früher von uns beobachtete²⁾ regioselektive Bildung des Diesters **3l** auf der Linie des Verhaltens von **5b**¹¹⁾ lag, war die hohe Ausbeute an **3c** (94%) überraschend. Insgesamt ist für alle untersuchten Oxaquadricyclane des Typs **2** die Tendenz zur Spaltung der Bindungen **a** unter Erhalt der Bindungen **b** charakteristisch. Erst bei dem hier beschriebenen Vertreter **2k** mit zwei anellierten Ringen gelang spektroskopisch der Nachweis der alternativen Spaltung von **b**.



6

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren nach Thermolyse von **2k** in Gegenwart von Säurespuren enthielten Signale, die wir aufgrund des Vergleichs mit einer früher hergestellten Verbindung⁸⁾ dem Hydroxy[10]paracyclophane **6** zuordnen. **6** ist das mit Säuren zu erwartende Isomerisierungsprodukt eines Decanooxepins [**3**, $(\text{CH}_2)_{10}$ statt $(\text{CH}_2)_6$; $\text{R}^1, \text{R}^2 = (\text{CH}_2)_5$]⁸⁾. Das Verhältnis **3k**:**6** beträgt etwa 86:14 nach 72% Umsatz.

Zur Reaktionsfolge **2** → **3** ist auch erwähnenswert, daß nach der Röntgenstrukturanalyse eines 3,6-Hexanooxepins²⁴⁾ dort der Siebenring in eine steilere Bootkonformation ($\alpha = 56.9^\circ$, $\beta = 40.2^\circ$) gezwungen wird als bei anderen nichtüberbrückten Oxepinen²⁵⁾. Somit dürften die Hexanooxepine **3**, in denen auch ein carbocyclischer Zehnring und ein heterocyclischer Elfring als weitere Partialstrukturen vorliegen, Ringspannung besitzen, was sich auch in ihrer großen Neigung zu Additionen äußert^{17,26)}. Für eine vergleichende Diskussion wurden die Halbwertszeiten für die Umlagerung der Oxaquadricyclane **2j–l** in $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bestimmt und in Tab. 1 einige Vertreter des Typs **5** von Prinzbach¹¹⁾ und Hogeveen²¹⁾ gegenübergestellt.

Huisgen²⁰⁾ hat für den Prozeß **5a** → **A** einen Gewinn von 63 kcal · mol⁻¹ an Spannungsenergie abgeschätzt. Damit erscheint die Annahme eines frühen Übergangszustandes für

diesen exothermen Teilschritt gerechtfertigt. In Einklang damit wurde auch die Beschleunigung beim Übergang von **5d** zu **5e** mit einer Anhebung des Grundzustandes in **5e** (Elf-ring!) gedeutet²¹⁾.

Tab. 1. Halbwertszeiten von Oxaquadricyclan-Thermolyse in C_6D_6

	T [°C]	$t_{1/2}$ [min]		T [°C]	$t_{1/2}$ [min]
2j	80	193	5b ^{11c)}	100	174
2k	80	96	5c ^{11c)}	113	55
2l	77	6575	5d ²¹⁾	72	4200
5a ^{11c)}	85	142	5e ²¹⁾	72	25

Für die Erhöhung der kinetischen Stabilität bei Einführung von Methoxycarbonylgruppen (vgl. **2j**, **2k** mit **2l** sowie **5a** mit **5b**) könnte die Stabilisierung von Cyclopropanbindungen durch gegenüberliegende π -Acceptoren herangezogen werden^{11c)}. Zur schwierigen Frage der Deutung der Regioselektivität läßt sich derzeit nur folgendes ausführen: Nach dem Konzept der Donor-Acceptor-substituierten Cyclopropane²⁷⁾ können in den Diestern **2l** und **5b** die Bindungen a durchaus als „Schwachstellen“ angesehen werden. Die überraschende Beobachtung von Prinzbach und Mitarbb.^{11c)}, daß sich die Regioselektivitäten beim Übergang vom Diester **5b** zum Bis(trifluormethyl)-Derivat **5c** umkehren, mahnt hier bei Interpretationen allerdings zur besonderen Vorsicht.

Bei unserem Befund, daß die Spaltung der Bindungen b in 2 offenbar ungünstig ist, könnte ein „mittlerer Ringeffekt“, d. h. die geringe Tendenz in Achtringen zur Ausbildung einer negativen Partialladung und zur damit verbundenen Umhybridisierung²⁸⁾ im frühen Übergangszustand eine Rolle spielen.

Da durch unsere früheren Arbeiten^{6,8)} eine ganze Reihe von Oxaquadricyclanen mit verschiedenen anellierten mittleren Ringen zugänglich sein sollten, können wir diesen Aspekt näher untersuchen. Diese Studien sind auch deswegen nützlich, da die Oxepine **3j** und **3k** Zwischenprodukte eines neuen Weges zu cyclischen Tetraketonen¹²⁾ aus Cycloalkanonen sind, worüber wir gesondert berichten werden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die gewährte Unterstützung. Herrn Prof. Dr. H. Prinzbach, Freiburg, schulden wir Dank für zahlreiche Diskussionen.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer 283 B. — UV-Spektren: Zeiss DMR 10. — 1H -NMR-Spektren: Varian EM 390, Bruker AM 300, TMS als interner Standard. Wenn nicht anders angegeben, handelt es sich um 90-MHz-Spektren. — ^{13}C -NMR-Spektren: Bruker HX 90 R (22.63 MHz) und AM 300 (75.469 MHz), TMS als interner Standard. Die zuerst genannte Aussage zur Multiplizität von Signalen bezieht sich nur auf die $^1J_{C-H}$ -Kopplung. — Massenspektren: Atlas CH 4 B und Finnigan MAT 8230. Angegeben sind nur

der Molekül- und der Basis-Peak. Weitere Einzelheiten s. Lit.¹²⁾. — Belichtungen: Labortauchlampe TQ 150 der Fa. Hanau, Original Hanau Quarzlampen GmbH. Substanzmengen bis zu 1 g wurden in einem wassergekühlten Duran-Photoreaktor mit 175 ml Fassungsvermögen, größere Ansätze in dem thermostatisierten Photoreaktor Modell 9356 der Fa. Otto Fritz GmbH, Hofheim/Taunus, jeweils unter Stickstoff belichtet. Zur Kühlung der Lampe diente Leitungswasser oder eine Filterlösung aus 240 g Nickelsulfat · 6 H_2O und 45 g Cobalsulfat · 7 H_2O pro Liter Wasser. — Säulenchromatographische Trennungen oder Filtrationen: Kieselgel 60 (Korngröße 0.063–0.2 mm) oder Aluminiumoxid 90 (Korngröße 0.063–0.2 mm, Akt.-Stufe II–III, nach Brockmann) der Fa. Merck, Darmstadt, daneben neutrales und basisches Aluminiumoxid (Akt.-Stufe I) der Fa. Woelm, Eschwege. Die Desaktivierung erfolgte gegebenenfalls nach Herstellervorschrift. — Schmelzpunkte (Büchi nach Dr. Tottoli): unkorrigiert. — Alle Versuche mit metallorganischen Verbindungen und mit Hydriden wurden in trockenen Lösungsmitteln durchgeführt. Für andere Ansätze wurden Ether, Essigester und Dichlormethan durch Filtration über basisches Aluminiumoxid (Akt.-Stufe I) gereinigt.

1. Synthese der Oxanorbornadiene 1

a) *1,4,5,6,7,8,9,10-Octahydro-1,4-epoxybenzocycloocten (1a)*: 3.5 g (51 mmol) Furan und 5.5 g (51 mmol) Cyclooctin⁹⁾ wurden in einem verschraubbaren Reagenzglas mit Teflondichtung 2 h auf 140°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde im Ölumpenvak. destilliert, wobei 4.15 g (46%) farbloses **1a** bei 77–79°C/0.05 Torr übergingen. — 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 1.1–1.9 (m, 8H, CH_2), 1.95–2.8 (m, 4H, $=C-CH_2$), 5.03 (s, 2H, $O-CH$), 7.07 (s, 2H, $=CH$).

b) *1,4,5,6,7,8,9,10-Octahydro-2-methyl-1,4-epoxybenzocycloocten (1b)*: 3.8 g (46 mmol) 3-Methylfuran und 6.5 g (60 mmol) Cyclooctin wurden analog zu **1a** 3 h auf 140°C erhitzt. Ausb. 5.9 g (68%) **1b** als fast farblose Flüssigkeit vom Sdp. 77–81°C/0.01 Torr. — UV (C_2H_5OH): λ_{max} (lg ϵ) = 203 (4.05) und 254 nm (2.92). — 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 1.1–1.9 (m, 8H, CH_2), 1.9–2.85 (m, 4H, $=C-CH_2$), 1.94 (d, J = 1.5 Hz, 3H, CH_3), 4.72 (s, verbreitert, 1H, 1-H), 4.94 (s, verbreitert, 1H, 4-H), 6.46 (dd, J_1 = 1.5, J_2 = 1.5 Hz, 1H, 3-H). — MS (70 eV): m/z (%) = 190 (30, M^+), 121 (100).

$C_{13}H_{18}O$ (190.3) Ber. C 82.06 H 9.53 Gef. C 81.31 H 9.41

c) *2,3-Bis(acetoxyethyl)-1,4,5,6,7,8,9,10-octahydro-1,4-epoxybenzocycloocten (1c)*: 31.8 g (0.15 mol) 3,4-Bis(acetoxyethyl)furan²⁹⁾ und 21 g (0.20 mol) Cyclooctin wurden in einem Zweihalskolben mit Innenthermometer auf 120°C erhitzt. Die Reaktionsmischung erwärmt sich dabei spontan auf 140°C. Danach wurde die Heizquelle bis zur Abkühlung auf 120°C entfernt. Anschließend beließ man noch 4 h bei dieser Temperatur. Die anschließende Destillation im Ölumpenvak. lieferte 43.2 g (90%) **1c** als hellgelbes Öl vom Sdp. 165°C/0.01 Torr. — 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 1.1–1.9 (m, 8H, CH_2), 2.05 (s, 6H, CH_3), 2.2–2.7 (m, 4H, $CH_2-C=C$), 4.82 (s, 4H, OCH_2), 4.98 (s, 2H, OCH). — ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ = 20.93 (q, 2 CH_3), 25.83 (t, 2 CH_2), 26.13 (t, 2 CH_2), 26.35 (t, 2 CH_2), 58.59 (t, 2 OCH_2), 89.23 (d, 2 OCH), 147.33 und 148.70 (jeweils s und jeweils 2C), 170.57 (s, 2 $C=O$). — MS (70 eV): m/z (%) = 320 (11, M^+), 150 (100).

$C_{18}H_{24}O_5$ (320.4) Ber. C 67.48 H 7.55 Gef. C 67.45 H 7.50

d) *1,4,5,6,7,8,9,10-Octahydro-2,3-dimethoxy-1,4-epoxybenzocycloocten (1d)*: 3.00 g (23.4 mmol) 3,4-Dimethoxysfuran¹⁴⁾ und 5.00 g (42.4 mmol) Cyclooctin wurden 1 h bei 140°C gerührt. Nach dem Abkühlen nahm man in *n*-Pentan auf. Bei –25°C kristallisierten 3.72 g (67%) **1d** in Form derber, farbloser Kristalle vom Schmp. 38°C. Bei Raumtemp. zersetzt sich **1d** innerhalb eines Tages zu einem orangegelben Öl. — 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 1.2–1.9 (m, 8H,

CH_2), 2.2–2.7 (m, 4H, $=\text{C}-\text{CH}_2$), 3.71 (s, 6H, OCH_3), 4.67 (s, 2H, OCH). — MS (70 eV): m/z (%) = 236 (61, M^+), 193 (100).

e) 1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14-Tetradecahydro-7,14-epoxybenzo[1,2:4,5]dicycloocten (**1j**): 2.68 g (18 mmol) 4,5,6,7,8,9-Hexahydrocycloocta[c]furan⁶⁾ in 15 ml trockenem Toluol wurden in der Siedehitze mit einer Lösung von 2.28 g (20 mmol) Cyclooctin in 15 ml trockenem Toluol versetzt, 8 h unter Rückfluß erhitzt und das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Überschüssige Edukte wurden durch Chromatographie des Rückstandes mit Petrolether (30–60°C)/Ether (3:1) an basischem Aluminiumoxid (Akt.-Stufe II–III) entfernt, bevor **1j** mit Ether eluiert wurde. Man erhält **1j** zunächst als farbloses Öl, das aus wenig *n*-Pentan bei –30°C kristallisiert. Ausb. 1.295 g (28%), Schmp. 55–56°C³⁴⁾. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.0–1.93 (m, 16H, 8 CH_2), 2.06–2.77 (m, 8H, 4 CH_2), 4.68 (s, 2H, OCH). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 25.92 (t, 4 CH_2), 26.63 (t, 8 CH_2), 92.30 (d, 2 Brückenkopf-C), 147.30 (s, 4 Alken-C). — MS (70 eV): m/z (%) = 258 (43, M^+), 91 (100).

$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}$ (258.4) Ber. C 83.67 H 10.14 Gef. C 83.46 H 10.00

f) 1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17,18-Octadecahydro-11,18-epoxycycloocta[4,5]benzo[1,2]cyclododecen (**1k**): 3.90 g (19 mmol) 4,5,6,7,8,9,10,11,12,13-Decahydrocycloclododeca[c]furan⁸⁾ in 20 ml trockenem Toluol wurden in der Siedehitze mit 4.34 g (40 mmol) Cyclooctin in 20 ml trockenem Toluol versetzt, 4 h unter Rückfluß erhitzt und das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Nach einer zu 1.e) analogen Säulenchromatographie eluierte man mit Ether 4.48 g (82%) **1k** als farbloses Öl. Nach nochmaliger Chromatographie mit Petrolether (30–60°C)/Ether (3:1) erhielt man kristallines **1k** vom Schmp. 46–47°C. — UV (CH_3CN): λ_{\max} ($\lg \epsilon$) = 201 nm (3.97), 257 (2.39). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 1.08–1.8 (m, 24H, 12 CH_2), 2.1–2.21 (m, 2H), 2.24–2.42 (m, 4H), 2.45–2.60 (m, 2H), 4.82 (s, 2H, OCH). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 21.89 (t, 2 CH_2), 23.23 (t, 2 CH_2), 24.60 (t, 2 CH_2), 24.71 (t, 2 CH_2), 25.80 (t, 2 CH_2), 25.84 (t, 2 CH_2), 26.33 (t, 2 CH_2), 26.90 (t, 2 CH_2), 89.48 (d, 2 Brückenkopf-C), 147.71 (s, 2 Alken-C), 148.39 (s, 2 Alken-C). — MS (70 eV): m/z (%) = 314 (14, M^+), 150 (100).

$\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{O}$ (314.5) Ber. C 84.02 H 10.90 Gef. C 84.06 H 10.85

2. Isolierung der Oxaquadricyclane **2**

a) 9,13-Bis(acetoxymethyl)-11-oxapentacyclo[6.5.0.0^{1,12}.0^{9,13}]tridecan (**2c**): 9.6 g (30 mmol) **1c** in 600 ml trockenem Ether wurden bei –20°C 20 h belichtet. Den nach Einengen erhaltenen Rückstand kristallisierte man aus Ether/Petrolether (30–60°C) um. Ausb. 6.1 g (64%) farbloses **2c** vom Schmp. 56°C. — IR (KBr): 3090 cm^{-1} (Brückenkopf-C=H), 1735 (C=O). — UV ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): Endabsorption. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.9–1.7 und 1.7–2.2 (m, 12H, CH_2), darin bei 2.06 (s, 6H, CH_3), 4.15 (s, 2H, OCH), 4.29 und 4.41 (AB-System, J = 13.5 Hz, 4H, OCH_2). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 20.99 (q, 2 CH_3), 21.32 (t, 2 CH_2), 25.12 (t, 2 CH_2), 27.78 (t, C-2/C-7), 32.17 (s, C-1/C-8), 35.68 (s, C-9/C-13), 60.28 (t, OCH_2), 71.59 (d, 2 Brückenkopf-C), 170.92 (s, 2C=O). — MS (70 eV): m/z (%) = 320 (8, M^+), 190 (100).

$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_5$ (320.4) Ber. C 67.48 H 7.55 Gef. C 67.41 H 7.59

b) 18-Oxahexacyclo[8.6.3.0^{1,10}.0^{2,9}.0^{2,17}.0^{9,19}]nonadecan (**2j**): 812.5 mg (3.14 mmol) **1j** in 160 ml trockenem Ether und 16 ml trockenem Aceton wurden 13 h bei Raumtemp. belichtet. Nach Entfernen des Lösungsmittels kristallisierten aus Ether/*n*-Pentan bei –30°C 556 mg (68%) farbloses **2j** vom Schmp. 75–76°C. — UV (CH_3CN): Endabsorption. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.00–1.63 (m, 20H, 8 CH_2 , 4H=CH), 1.63–2.10 (m, 4H, 4HC=H), 3.82 (s, 2H, OCH). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 21.54 (t, 4 CH_2), 25.47 (t, 4 CH_2), 27.98 (t, 4 CH_2), 33.34 (s, C-1, -2, -9, -10),

71.21 (d, C-17, -19). — MS (70 eV): m/z (%) = 258 (18, M^+), 91 (100).

$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}$ (258.4) Ber. C 83.67 H 10.14 Gef. C 83.41 H 10.00

c) 22-Oxahexacyclo[10.8.3.0^{1,12}.0^{13,20}.0^{13,23}.0^{20,21}]tricosan (**2k**): 2.50 g (7.95 mmol) **1k** in 250 ml trockenem Ether und 25 ml trockenem Aceton wurden 12.5 h bei Raumtemp. belichtet. Nach Einengen der Lösung filtrierte man mit Petrolether (30–60°C)/Ether (1:1) über basisches Aluminiumoxid (Akt.-Stufe II–III) und entfernte das Lösungsmittel. Ausb. 2.1 g (84%) rohes **2k** als farbloses Öl. Daraus erhielt man nach Zugabe von wenig *n*-Pentan 401 mg (16%) farblose Kristalle vom Schmp. 46–47°C. — UV (CH_3CN): Endabsorption. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.27–1.65 (m, 28H, 12 CH_2 , 4H=CH), 1.77–1.98 (m, 4H, 4HC=H), 3.85 (s, 2H, OCH). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 21.28 (t, 2 CH_2), 21.33 (t, 2 CH_2), 24.13 (t, 2 CH_2), 25.47 (t, 2 CH_2), 26.06 (t, 2 CH_2), 26.29 (t, 2 CH_2), 27.21 (t, 2 CH_2), 27.84 (t, 2 CH_2), 33.36 (s, 2C), 33.56 (s, 2C), 70.96 (d, 2 Brückenkopf-C). — MS (70 eV): m/z (%) = 314 (21, M^+), 150 (100).

$\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{O}$ (314.5) Ber. C 84.02 H 10.90 Gef. C 83.93 H 10.91

d) Versuche zur Photoisomerisierung von **1d**: Nach 12stdg. Belichtung von 3.72 g **1d** in 500 ml Ether und 50 ml Aceton bei –20°C lassen sich $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch keine definierten Produkte nachweisen.

3. Synthese der Oxepine **3**

a) 3,6-Hexaoxepin (**3a**): 5.8 g **1a** in 500 ml Ether und 50 ml Aceton wurden zunächst 24 h bei –20°C belichtet. Nach Einengen i. Vak. nahm man den Rückstand in 500 ml Toluol auf und erhielt 2 h unter Rückfluß. Das nach Entfernen des Lösungsmittels erhaltene Rohprodukt wurde mit Ether über basisches Aluminium (Akt.-Stufe II–III) filtriert und das Filtrat mit Aktivkohle behandelt. Die anschließende Kugelrohrdestillation des Rückstandes lieferte 2.98 g (51%) blaßgelbes **3a** vom Sdp. 145°C/20 Torr. Das bei Raumtemp. erstarrnde **3a** schmilzt bei 48°C. — UV ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): λ_{\max} ($\lg \epsilon$) = 203 (3.94) und 241 nm (3.25). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.0–1.5 (m, 8H, CH_2), 1.9–2.2 (m, 4H, $=\text{C}-\text{CH}_2$), 6.18 (s, 2H, OCH), 6.38 (s, 2H, =CH). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 26.16 (t, 2 CH_2), 28.60 (t, 2 CH_2), 29.47 (t, 2 CH_2), 129.20 (s, C-3/6), 132.25 (d, C-4/5), 140.61 (d, C-2/7). — MS (70 eV): m/z (%) = 176 (96, M^+), 91 (100, C_7H_7^+).

b) 4-Methyl-3,6-hexaoxepin (**3b**) wurde analog zu **3a** hergestellt: Belichtungsdauer: 10 h bei –20°C; Thermolyse: 30 min in siedendem Toluol. Ausgehend von 2.10 g **1b** erhielt man 410 mg (20%) **3b** als gelbes Öl vom Sdp. 110°C/0.1 Torr (Kugelrohr). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.9–1.8 und 1.9–2.6 (m, 12H, CH_2), darin bei 1.96 (d, J = 1.5 Hz; 3H, CH_3), 6.06 (d, J = 1.5 Hz; 1H, 5-H), 6.14 (s, 1H, 2-H oder 7-H), 6.20 (s, 1H, 7-H oder 2-H). — MS (70 eV): m/z (%) = 190 (64, M^+), 105 (100).

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}$ (190.3) Ber. C 82.06 H 9.53 Gef. C 82.03 H 9.48

c) 4,5-Bis(acetoxymethyl)-3,6-hexaoxepin (**3c**): 8.0 g (25 mmol) **2c** in 500 ml Toluol wurden 1 h unter Rückfluß gerührt. Danach zeigte ein Dünnschichtchromatogramm (Silicagel, Essigester) vollständigen Umsatz an. Daraufhin wurde abgekühlt, anschließend im Wasserstrahlvak. (Badtemp. 60°C) eingeengt und der kristalline Rückstand aus trockenem Ether umkristallisiert. Ausb. 7.5 g (94%) farbloses **3c** vom Schmp. 63°C. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.9–1.7 (m, 8H, CH_2), 1.7–2.6 (m, 4H, $\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}$), darin bei 2.05 (s, 6H, CH_3), 4.84 und 4.92 (AB-System, J = 13.5 Hz, 4H, OCH_2), 6.35 (d, J = 1.2 Hz, 2H, OCH). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 20.89 (q, 2 CH_3), 25.15 (t, 2 CH_2), 25.61 (t, 2 CH_2), 28.04 (t, 2 CH_2), 60.02 (t, 2 OCH_2),

129.46 (s, C-3, -6), 137.13 (s, C-4, -5), 145.25 (d, C-2, -7), 170.53 (s, 2C=O). — MS (70 eV): m/z (%) = 320 (47, M⁺), 150 (100).

$C_{18}H_{24}O_5$ (320.4) Ber. C 67.48 H 7.55 Gef. C 67.41 H 7.50

d) 3,6-Hexano-4,5-oxepindimethanol (**3e**): Die Verseifung einer methanolischen Lösung von **3c** mit wässriger Natronlauge (2 h unter Rückfluß) lieferte nach Ausetheren **3e** in 94proz. Ausb., Schmp. 118°C (Lit.¹⁷) 118°C). **3e** ließ sich mit Acetanhydrid/Pyridin wieder zu **3c** acetylieren (Ausb. 97%).

e) 4,5-Bis(brommethyl)-3,6-hexanooxepin (**3f**): 11.8 g (50 mmol) **3e** in 250 ml Dichlormethan wurden bei -10°C innerhalb von 30 min mit 3.8 ml (40 mmol) frisch destilliertem Phosphortribromid in 30 ml Dichlormethan versetzt. Man rührte noch 1 h bei dieser Temp., ließ dann auftauen und rührte weitere 3 h bei Raumtemp.³⁰. Durch Zugabe von 20 ml Wasser wurde hydrolysiert und die organische Phase direkt mit Ether über neutrales Aluminiumoxid (Akt.-Stufe V) filtriert. Ausb. 11.9 g (66%) farbloses **3f** vom Schmp. 86°C (aus Ether). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.0–1.7 (m, 8H, CH₂), 1.7–2.2 und 2.3–2.7 (m, 4H, =C—CH₂), 4.26 (s, 4H, CH₂Br), 6.36 (s, 2H, OCH). — MS (70 eV): m/z (%) = 360 (18, M⁺), 91 (100, C₇H₇⁺).

$C_{14}H_{18}Br_2O$ (362.1) Ber. C 46.44 H 5.01 Br 44.13
Gef. C 46.62 H 4.97 Br 44.19

f) 4,5-Dimethyl-3,6-hexanooxepin (**3g**): 1.81 g (5.0 mmol) **3f** in 40 ml Tetrahydrofuran wurden zu einer Suspension von 420 mg (11 mmol) LiAlH₄ in 20 ml Tetrahydrofuran getropft und 3 h unter Rückfluß erhitzt. Danach zersetzte man überschüssiges Reagenz zunächst mit Essigester und dann mit 5 N H₂SO₄. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man durch Kugelrohrdestillation bei 175°C/20 Torr 880 mg (86%) **3g** als blaßgelbes Öl, das bei 15°C erstarnte. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.7–2.0 (m, 10H, CH₂, darin bei 1.86 (s, 6H, CH₃), 2.2–2.55 (m, 2H, =C—CH₂), 6.21 (d, J = 1.5 Hz, 2H, OCH). — MS (70 eV): m/z (%) = 204 (15, M⁺), 55 (100).

$C_{14}H_{20}O$ (204.3) Ber. C 82.30 H 9.86 Gef. C 81.84 H 9.85

g) 3,6-Hexano-4,5-oxepindiacetonitril (**3h**): 7.24 g (20 mmol) **3f** in 100 ml Dimethylsulfoxid wurden innerhalb von 30 min zu einer Suspension von 2.36 g (48 mmol) Natriumcyanid in 250 ml Dimethylsulfoxid getropft³¹. Nach 2 stdg. Rühren bei Raumtemp. wurde in 1 l Wasser gegeben und mit Ether extrahiert. Ausb. 3.85 g (76%) **3h** vom Schmp. 106°C (aus Ether). — IR (KBr): 3030 cm⁻¹ (=C—H), 2245 (C≡N) und 1618 (C=C). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.9–1.7 (m, 8H, CH₂), 1.7–2.6 (m, 4H, =C—CH₂), 4.35 und 4.45 (AB-System, J = 13.5 Hz, 4H, CH₂CN), 6.39 (s, 2H, OCH). — MS (70 eV): m/z (%) = 254 (100, M⁺).

$C_{16}H_{18}N_2O$ (254.3) Ber. C 75.56 H 7.13 N 11.01
Gef. C 75.29 H 7.18 N 11.10

h) 3,6-Hexano-4,5-oxepindiessigsäure-dimethylester (**3i**): 5.08 g (20 mmol) **3h** in 200 ml Ether und 200 ml Methanol wurden bei -10°C mit Chlorwasserstoffgas gesättigt. Anschließend ließ man auftauen und rührte noch 24 h bei Raumtemp.³². Danach wurde in Eiswasser gegossen und mit Ether extrahiert. Ausb. 4.60 g (72%) **3i** als hellgelbes Öl nach Filtration über neutrales Aluminiumoxid (Akt.-Stufe V). — IR (Film): 3020 cm⁻¹ (=C—H), 1735 (O—C=O) und 1620 (C=C). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.7–1.6 (m, 8H, CH₂), 1.6–2.0 und 2.25–2.55 (2 m, 4H, =C—CH₂), 3.37 (s, 4H, COCH₂), 3.67 (s, 6H, CO₂CH₃), 6.32 (s, leicht verbreitert, 2H, OCH). — MS (70 eV): m/z (%) = 320 (67, M⁺), 150 (100).

$C_{18}H_{24}O_5$ (320.4) Ber. C 67.48 H 7.55 Gef. C 67.03 H 7.42

i) 6,7,8,9,10,11-Hexahydro-1,5-hexanocycloocta[d]oxepin (**3j**): 125 mg (4.85 mmol) **2j** in 10 ml trockenem Toluol wurden 3 h unter Rückfluß erhitzt. Danach wurde die Lösung eingeeckt und der Rückstand mit Ether über basisches Aluminiumoxid (Akt.-Stufe

II–III) filtriert. Nach einer Woche kristallisierten aus wenig n-Pentan bei -30°C 48 mg (38%) farbloses **3j** vom Schmp. 25°C³⁴. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.74–2.07 (m, 16H, 8CH₂), 2.07 bis 2.67 (m, 8H, 4CH₂), 6.28 (s, 2H, 2OCH). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 24.79 (t, 2CH₂), 25.63 (t, 2CH₂), 26.47 (t, 2CH₂), 26.70 (t, 2CH₂), 27.87 (t, 2CH₂), 29.69 (t, 2CH₂), 130.23 (s, 2C), 137.69 (s, 2C), 143.45 (d, 2C). — MS (70 eV): m/z (%) = 258 (18, M⁺), 57 (100).

$C_{18}H_{26}O$ (258.4) Ber. C 83.67 H 10.14 Gef. C 83.59 H 10.14

j) 6,7,8,9,10,11,12,13,14,15-Decahydro-1,5-hexanocyclododeca[d]-oxepin (**3k**): 1.13 g (3.58 mmol) **1k** in 90 ml Ether und 10 ml Aceton wurden 15 h bei Raumtemp. belichtet. Das rohe Photoprodukt **2k** thermolierte man nach Entfernen des Lösungsmittels 2 h in 60 ml siedendem Toluol. Nach Filtration des Rückstandes mit Petrolether (30–60°C)/Ether (1:1) über basisches Aluminiumoxid (Akt.-Stufe II–III) kristallisierten 502 mg (45%) **3k** vom Schmp. 114°C (aus n-Pentan). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.00–2.86 (m, 32H, 16CH₂), 6.32 (s, 2H, OCH). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 22.64 (t, 2CH₂), 24.02 (t, 2CH₂), 24.54 (t, 2CH₂), 24.56 (t, 2CH₂), 24.58 (t, 2CH₂), 25.61 (t, 2CH₂), 26.74 (t, 2CH₂), 28.26 (t, 2CH₂), 130.37 (s, 2C), 137.42 (s, 2C), 144.23 (d, 2C). — MS (70 eV): m/z (%) = 314 (29, M⁺), 150 (100).

$C_{22}H_{34}O$ (314.5) Ber. C 84.02 H 10.90 Gef. C 84.14 H 10.89

k) NMR-spektroskopischer Nachweis von 15,16-Hexamethylene-[10]paracyclophan-12-ol (**6**) neben **3k**: 60.6 mg **2k** wurden in einem mit 2 N HCl vorbehandelten, danach mit Aceton gespülten und anschließend getrockneten NMR-Röhrchen in 0.6 ml [D₆]Benzol gelöst und 6.5 h im Ölbad bei 77°C thermoliert. — ¹H-NMR (C₆D₆, 300 MHz): δ = 0.4 (m, schwach, **6**), 0.6 (m, schwach, **6**), 0.9–1.8 (m, **2k**, **3k**, **6**), 1.95 (m, **3k**), 2.20 (m, **3k**), 2.60 (m, **3k**), 3.00 (m, schwach, **6**), 3.20 (m, schwach, **6**), 3.78 (s, **2k**), 4.90 (m, schwach, teilweise austauschbar, OH von **6**), 6.22 (s, schwach, **6**), 6.27 (d, **3k**). Aus dem Verhältnis der relativen Peakflächen der Signale bei δ = 6.22 (1H von **6**) und 6.27 (2H von **3k**) ergibt sich ein **6**:**3k**-Verhältnis von 14:86. Unter Berücksichtigung eines Umsatzes von 72% nach 6.5 h (ermittelt aus dem Signal bei δ = 3.78 für restliches **2k**) beträgt die Ausb. an **6** 10%, an **3k** 62%.

l) Isomerisierung von **2a** in Gegenwart von Maleinsäureanhydrid: Zunächst belichtete man 5.8 g **1a** in 500 ml Ether und 50 ml Aceton 20 h bei -15°C und filtrierte nach Entfernen der Lösungsmittel das Rohprodukt mit Ether über basisches Aluminiumoxid (Akt.-Stufe II–III). 5.50 g (31.2 mmol) des so erhaltenen Oxaquadricyclans **2a** und 3.06 g (31.2 mmol) Maleinsäureanhydrid wurden in 30 ml Xylol 6.5 h bei 80°C gerührt. Nach Einengen erhielt man ein rotes Öl, aus dem sich über Nacht im Kühlschrank Kristalle abschieden. Ausb. 747 mg (9%) 11,14-exo-12,13-endo- und 11,14-exo-12,13-exo-15-Oxatetracyclo[8.4.1.0^{2,9}.0^{11,14}]pentadeca-2(9)-en-12,13-dicarbonsäureanhydrid (**4a**/**4b**) vom Schmp. 143–145°C nach nochmaligem Umkristallisieren aus Dichlormethan/Ether/n-Pentan. Durch fraktionierende Kristallisation ließ sich **4a** anreichern (Schmp. 174°C). Die Chromatographie des verbliebenen Öls an Kieselgel mit Dichlormethan lieferte 1.3 g (24%) **3a**. — **4a**/**4b**-Gemisch: IR (KBr): 1845 und 1775 cm⁻¹ (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃, AM 300): δ = 1.2–2.0 (m, 16H, CH₂), 2.11–2.23 (m, 4H, CH₂), 2.36–2.51 (m, 4H, CH₂), 2.56 (mc, 2H, CH), 2.77 (mc, 2H, CH), 3.11 (mc, 2H, exo-12-H und exo-13-H), 3.50 (mc, 2H, endo-12-H und endo-13-H), 4.72 (s, 2H, CHO), 4.74 (s, 2H, CHO). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 24.44 (t, CH₂), 24.48 (t, CH₂), 25.54 (t, 2CH₂), 26.00 (t, CH₂), 26.10 (t, CH₂), 37.58 (d, CH), 39.09 (d, CH), 41.39 (d, CH), 41.66 (d, CH), 82.72 (d, CHO), 84.90 (d, CHO), 139.07 (s, C=C), 139.62 (s, C=C), 172.17 (s, C=O), 172.82 (s, C=O). — MS (70 eV): m/z (%) = 274 (18, M⁺), 150 (100).

$C_{16}H_{18}O_4$ (274.3) Ber. C 70.05 H 6.61 Gef. C 69.99 H 6.69

4a: IR (KBr): 1855 (C=O) und 1780 cm⁻¹ (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.0–1.9 (m, 8H, CH₂), 2.1–2.66 (m, 4H, CH₂), 2.73 (mc, 2H, endo-11-H und endo-14-H), 3.48 (mc, 2H, endo-12-H und endo-13-H), 4.70 (s, 2H, CHO). — MS (70 eV): m/z (%) = 274 (14, M⁺), 150 (100).

Das Massenspektrum des ölichen Produktes (Sdp. 90°C/0.02 Torr) einer analogen Umsetzung von **2a** mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester lieferte Hinweise auf ein 1:1-Addukt, das sich jedoch bislang weder reinigen noch aufklären ließ¹²⁾.

4. Verhalten des Oxepins **3k**

a) Gegenüber Trifluoressigsäure: 100 mg **3k** in 10 ml Dichlormethan versetzte man mit 3 ml Trifluoressigsäure und rührte dann 2 d bei Raumtemperatur. Danach wurde 2 N Na₂CO₃ hinzugefügt, die organische Phase abgetrennt, mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand enthielt nur **3k** (DC, ¹H-NMR).

b) Gegenüber [Rh(CO)₂Cl]₂³³⁾: 86.6 mg (0.28 mmol) **3k** und 103 mg (0.26 mmol) [Rh(CO)₂Cl]₂ in 10 ml trockenem Dichlormethan wurden unter Stickstoff 3 d bei Raumtemp. gerührt. Danach filtrierte man mit Dichlormethan über basisches Aluminiumoxid (Akt.-Stufe I) und erhielt unverändertes **3k** (¹H-NMR, DC).

5. Kinetische Messungen¹²⁾: Die in Tab. 1 aufgeführten Halbwertszeiten für **2j**–**l** wurden ¹H-NMR-spektroskopisch (Bruker AM 300) durch Thermolyse von jeweils ca. 60 mg **2j**–**l** in 0.6 ml [D₆]Benzol im NMR-Röhrchen bei den angegebenen Temperaturen (77–80°C) ermittelt. Dabei wurden die relativen Intensitätsabnahmen der Singulettensignale von **2j**–**l** und die Zunahme derjenigen von **3j**, **3k** + **6** und **3l** zur Auswertung verwendet. Bei **2j** wurde bis zu 75% Umsatz (10 Meßwerte), bei **2k** bis zu 89% Umsatz (10 Meßwerte) und bei **2l** wegen zu langer Reaktionszeiten nur bis zu 22% Umsatz (20 Meßwerte) gemessen. Die Thermolysen folgten jeweils einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung mit rechnerisch ermittelten Geschwindigkeitskonstanten von *k* (**2j**) = 5.99 · 10⁻⁵ s⁻¹ (353 K), *k* (**2k**) = 1.21 · 10⁻⁴ s⁻¹ (353 K) und *k* (**2l**) = 1.76 · 10⁻⁶ s⁻¹ (350 K) (*r* = 0.996–0.999).

CAS-Registry-Nummern

1a: 106710-61-6 / **1b:** 106710-62-7 / **1c:** 106710-63-8 / **1d:** 106710-64-9 / **1j:** 106710-65-0 / **1k:** 106710-66-1 / **2c:** 106710-67-2 / **2j:** 106710-68-3 / **2k:** 106710-69-4 / **2l:** 106710-81-0 / **3a:** 106710-70-7 / **3b:** 106710-71-8 / **3c:** 106710-72-9 / **3e:** 77733-80-3 / **3f:** 106710-73-0 / **3g:** 106710-74-1 / **3h:** 106710-75-2 / **3i:** 106710-76-3 / **3j:** 106710-77-4 / **3k:** 106710-78-5 / **4a:** 106710-80-9 / **4b:** 106759-90-4 / **6:** 106710-79-6 / 4,5,6,7,8,9-Hexahydrocycloocta[c]-furan: 99081-94-4 / 4,5,6,7,8,9,10,11,12,13-Decahydrocycloocta[c]-furan: 91572-94-0 / Cyclooctin: 1781-78-8 / Furan: 110-00-9 / 3-Methylfuran: 930-27-8 / 3,4-Bis(Acetoxyethyl)furan: 30614-73-4 / 3,4-Dimethoxyfuran: 58928-51-1 / Maleinsäureanhydrid: 108-31-6

- ¹⁾ XVII. Mitteilung: V. Königstein, W. Tochtermann, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 2961.
- ²⁾ W. Tochtermann, P. Rösner, *Chem. Ber.* **114** (1981) 3725.
- ³⁾ J. Liebe, Chr. Wolff, C. Krieger, J. Weiss, W. Tochtermann, *Chem. Ber.* **118** (1985) 4144.
- ⁴⁾ W. Tochtermann, U. Vagt, G. Snatzke, *Chem. Ber.* **118** (1985) 1996.
- ⁵⁾ J. L. Jessen, Chr. Wolff, W. Tochtermann, *Chem. Ber.* **119** (1986) 297.
- ⁶⁾ J. L. Jessen, G. Schröder, W. Tochtermann, *Chem. Ber.* **118** (1985) 3287.

⁷⁾ A. Sczostak, F. Sönichsen, W. Tochtermann, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *Tetrahedron Lett.* **26** (1985) 5677.

⁸⁾ W. Tochtermann, M. Haase, *Chem. Ber.* **117** (1984) 2293.

⁹⁾ L. Brandsma, H. D. Verkrijssse, *Synthesis* **1978**, 290.

¹⁰⁾ H. Meier, H. Petersen, *Synthesis* **1978**, 596; H. Petersen, H. Meier, *Chem. Ber.* **111** (1980) 3423; M. Hanack, W. Spang, *ibid.* **113** (1980) 2015.

¹¹⁾ ^{1(a)} H. Prinzbach, *Pure Appl. Chem.* **16** (1968) 17. — ^{1(b)} W. Eberbach, M. Perroud-Arguëles, H. Achenbach, E. Druckrey, H. Prinzbach, *Helv. Chim. Acta* **54** (1971) 2579. — ^{1(c)} H. Prinzbach, H. Bingmann, J. Markert, G. Fischer, L. Knothe, W. Eberbach, J. Brokatzky-Geiger, *Chem. Ber.* **119** (1986) 589. Dort findet sich eine umfassende Literaturübersicht zur 3σ → 3π-Route zu Oxepinen/Benzoloxiden.

¹²⁾ Ergebnisse der Dissertation U. Vagt, Univ. Kiel 1984, sowie der geplanten Dissertationen M. Haase und J. Konusch; dort weitere Einzelheiten.

¹³⁾ H. Meier, Th. Molz, U. Merkle, T. Echter, Th. Lorch, *Liebigs Ann. Chem.* **1982**, 914; J. Balcar, G. Chrisam, F. X. Huber, J. Sauer, *Tetrahedron Lett.* **24** (1983) 1481, und dort zitierte Literatur.

¹⁴⁾ P. X. Iten, A. A. Hoffmann, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **61** (1978) 430.

¹⁵⁾ R. W. Hoffmann, *Dehydrobenzene and Cycloalkynes*, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße 1967.

¹⁶⁾ H. Prinzbach, Privatmitteilung 1983.

¹⁷⁾ P. Rösner, Chr. Wolff, W. Tochtermann, *Chem. Ber.* **115** (1982) 1162.

¹⁸⁾ E. Vogel, H. Günther, *Angew. Chem.* **79** (1967) 429; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **6** (1967) 385.

¹⁹⁾ E. Haselbach, H.-D. Martin, *Helv. Chim. Acta* **57** (1974) 472.

²⁰⁾ R. Huisgen, *Angew. Chem.* **92** (1980) 979; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 947.

²¹⁾ H. Hoogeveen, B. J. Nusse, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 3110.

²²⁾ V. Georgian, L. Georgian, A. V. Robertson, *Tetrahedron* **19** (1963) 1219; R. Steinmetz, W. Hartmann, G. O. Schenck, *Chem. Ber.* **98** (1965) 3854.

²³⁾ G. Kaupp, H. Prinzbach, *Chem. Ber.* **104** (1971) 182.

²⁴⁾ G. Beitz, U. Vagt, W. Tochtermann, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *Tetrahedron Lett.* **26** (1985) 721.

²⁵⁾ W. B. Jennings, M. Rutherford, S. K. Agarwal, D. R. Boyd, J. F. Malone, D. A. Kennedy, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 970; M. J. McManus, G. A. Berchtold, D. R. Boyd, D. A. Kennedy, J. F. Malone, *J. Org. Chem.* **51** (1986) 2784, und dort zitierte frühere Literatur.

²⁶⁾ J. Hunger, Chr. Wolff, W. Tochtermann, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **119** (1986) 2698.

²⁷⁾ Bei E. Kunkel, I. Reichelt, H.-U. ReiBig, *Liebigs Ann. Chem.* **1984**, 802, werden unveröffentlichte MNDO-Rechnungen von E. U. Würthwein, Univ. Erlangen, über die Schwächung Donor-Acceptor-substituierter Cyclopropanbindungen zitiert. Wir danken Herrn Priv.-Doz. Dr. ReiBig, Univ. Würzburg, für diese Informationen.

²⁸⁾ M. Schlosser, *Struktur und Reaktivität polarer Organometalle*, S. 66ff, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York 1973, und dort zitierte Literatur; E. L. Eliel, *Stereochemistry of the Kohlenstoffverbindungen*, S. 320ff, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1966.

²⁹⁾ E. C. Kornfeld, *J. Org. Chem.* **20** (1955) 1135.

³⁰⁾ A. Roedig in *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller, Ed.), 4. Aufl., Bd. V/4, S. 13, Thieme, Stuttgart 1960.

³¹⁾ S. Krishnamurthy, H. C. Brown, *J. Org. Chem.* **47** (1982) 276.

³²⁾ H. Henecka in *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller, Ed.), 4. Aufl., Bd. VIII/3, S. 536, Thieme, Stuttgart 1952.

³³⁾ Handelsprodukt der Fa. Ventron, D-7500 Karlsruhe.

³⁴⁾ Anmerkung bei der Korrektur (1. 4. 1987): Die Ausbeuten an **1j** und **3j** konnten inzwischen bei größeren Ansätzen erhöht werden. So erhielt man durch analoge Umsetzung von 74 mmol Hexahydrocycloocta[c]furan mit 82 mmol Cyclooctin in 60 ml Toluol 55% **1j**. Die Abwandlung von 14 mmol **1j** zu **3j** via **2j** lieferte **3j** in 77-proz. Ausb. (bez. auf **1j**) (W. Tochtermann, R. Dibbern, unveröffentlichte Ergebnisse).

[300/86]