

Synthese mittlerer und großer Ringe, XXVIII<sup>1)</sup>Die Rutheniumtetroxid-Oxidation von 3,6-Alkano-4,5-oligomethylenoxepinen  
Ein neuer Weg zu makrocyclischen Di-, Tri- und Tetraketonen

Werner Tochtermann\*, Regine Dibbern, Margret Haase, Thomas Bruhn und Christian Wolff

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

Eingegangen am 21. September 1990

**Key Words:** Oxepines / Ruthenium tetroxide oxidation / Macrocyclic di-, tri-, and tetraketones / Quinoxaline derivates / Ether cleavage**Synthesis of Medium and Large Rings, XXVIII<sup>1)</sup>. – The Ruthenium Tetroxide Oxidation of 3,6-Alkano-4,5-oligomethylenoxepines – A New Approach to Macrocyclic Di-, Tri-, and Tetraketones**

The oxepines **3**, **7**, and **9** are oxidized by means of ruthenium tetroxide to give various types of macrocyclic ketones such as **4**, **8** and **10**. The diketones **12** can be synthesized by ether

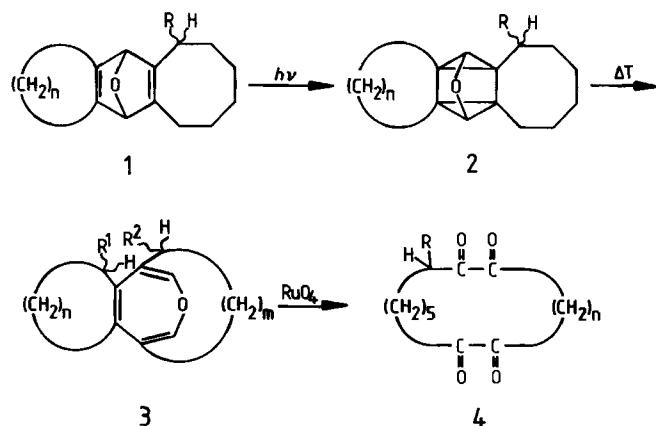
cleavage of **9a** to give **11a** and subsequent oxidation of **11b** and **11d** to the monocyclic compounds **12a** and **12b**.

Neue Synthesen von makrocyclischen Ketonen<sup>2)</sup>, insbesondere auch von Oligo- und Polyketonen<sup>3)</sup>, beanspruchen nach wie vor aus verschiedenen Gründen Interesse. In früheren Mitteilungen hatten wir verschiedene Möglichkeiten zur Ringerweiterung von Cyclooctin durch die Reaktionsfolge Oxanorbornadien → Oxaquadricyclan → Oxepin aufgezeigt<sup>4)</sup> und in diesem Zusammenhang auch schon die Oxepine **3b** und **3c** sowie deren Oxidation zu **4b** und **4c** beschrieben<sup>5,6)</sup>. Wir berichten hier zum einen ausführlich über teilweise vorveröffentlichte Resultate<sup>6)</sup> und zeigen außerdem die Variationsmöglichkeiten der Titelreaktion auf<sup>4–9)</sup>.

Die als Edukte benötigten Oxanorbornadiene **1**<sup>10)</sup> lassen sich aus 3,4-Oligomethylenfuranen und Cyclooctin bzw. 3-Methylcyclooctin<sup>11)</sup> herstellen; ihre Belichtung in Ether unter Zusatz von Aceton als Sensibilisator führt zu den Oxaquadricyclanen **2**, die anschließend in Toluol zu den Oxepinen thermolysiert werden (Einzelheiten im Experimentellen Teil).

Das grundsätzliche Problem, daß bei den Abwandlungen **1a** → **2a** → **3a** und **1d** → **2d** → **3d** + **3e** Konstitutionsisomere bzw. Diastereomere zu erwarten waren, nahmen wir in Kauf, da bei der nachfolgenden Oxidation zu **4** diese Isomeren wieder beseitigt werden. Im Einzelnen machten wir dabei folgende Beobachtungen: Die Thermolyse von reinem kristallinem Oxaquadricyclan **2a** lieferte in 82proz. Roh- und 61proz. Reinausb. ein einheitliches kristallines Oxepin vom Schmp. 35 °C, bei dem es sich überraschenderweise um das Hexamethylen-pentano-Isomer **3a** handelt. Diese Zuordnung erfolgte durch Vergleich der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren verschiedener 3,6-Pentano- und -Hexanooxepine<sup>4,5,12,13)</sup>. Dort erscheinen die Vinyl-Protonen-Signale der Pentano-Derivate stets bei tieferer Feldstärke ( $\Delta\delta = 0.16$ –0.2 ppm) als bei den Hexano-Abkömlingen (**3a**:  $\delta = 6.46$ ; **3b**:  $\delta = 6.28$ ). Außerdem werden in der kürzeren Pen-

tano-Brücke drei über den Doppelbindungen des Oxepin-Rings liegende Protonen zu relativ hoher Feldstärke verschoben, ein Effekt, der in diesem Ausmaß in der Hexano-Reihe nicht auftritt [Signale bei relativ höchster Feldstärke in **3a**:  $\delta = 0.65$ –0.82 (3H); in **3b**:  $\delta = 0.83$ –1.90 (18H)]. Aufgrund dieser Unterschiede dürfte ein weiteres Signal im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Rohthermolysats von **2a** bei  $\delta = 6.2$  dem als Nebenprodukt entstandenen Pentamethylen-hexano-Isomer (**3a**,  $m = 5$ ,  $n = 4$  anstatt  $m = 4$ ,  $n = 5$ ) zuzuordnen sein. Die Auswertung ergab ein Verhältnis von ca. 4:1.



	n	R	m	n	R'	R''
a	5	H	4	5	H	H
b	6	H	5	5	H	H
c	10	H	5	9	H	H
d	6	CH <sub>3</sub>	5	5	CH <sub>3</sub>	H
e	5	H	5	5	H	CH <sub>3</sub>

Die bevorzugte Bildung des Pentanooxepins **3a** ist deswegen bemerkenswert, da es sich hierbei um das gespanntere

der beiden Isomeren handelt. Die kürzesten, derzeit bekannten 3,6-Überbrückungen des Oxepin-Systems enthalten eine Kette von fünf Atomen<sup>12–14</sup>. Die von uns durchgeführte Röntgenstrukturanalyse eines Pentanooxepin-Derivats<sup>13</sup> zeigt stark aufgeweitete und verengte Bindungswinkel in der Methylen-Brücke.

Für einen Deutungsversuch der 4:1-Bevorzugung von **3a** – ein ähnliches Verhältnis war auch bei der Bildung von **3c** aus **2c** beobachtet worden<sup>9</sup> – wäre eine Röntgenstrukturanalyse von **2a** wünschenswert. Die hohe Regioselektivität der Thermolyse von Oligomethylen-oxaquadracyclenestern läßt sich bei Kenntnis ihrer Strukturparameter gut deuten, worüber wir gesondert berichten werden<sup>15</sup>.

Die Methyl-Derivate **1d**, **2d** und **3e** fielen als ölige Diastereomerengemische an und wurden nicht getrennt. Neben dem in 52proz. Ausb. erhaltenen **3e**-Gemisch konnte durch Säulenchromatographie ein einheitliches, kristallines Oxepin **3d** vom Schmp. 93–94°C (Ausb. 19%) abgetrennt werden. <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch (Entkopplungsexperimente und COSY-Spektrum) ließ sich ableiten, daß sich die Methyl-Gruppe von **3d** im Achtring befindet. Die Methyl-Gruppe ( $\delta = 1.146$ ) hat eine Kopplung von 7.0 Hz zu dem Methin-Proton bei  $\delta = 2.916$ , das seinerseits keine meßbare Kopplungsbeziehung zu den beiden schwach aufgespaltenen Vinyl-Protonen des Oxepin-Ringes bei  $\delta = 6.337$  und 6.311 zeigt. Deren Allyl-Kopplungen von  $J = 1.4$  und 1.5 Hz werden durch Protonen bei  $\delta = 2.299$  und 2.332 verursacht.

Hieraus folgt, daß sich die Methyl-Gruppe und das zu gehörige vicinale Methin-Proton nicht in der Hexano-Brücke, sondern im Achtring befinden.

Welches der möglichen Diastereomeren von **3d** vorliegt, konnte nicht geklärt werden.

Die Spaltung aller drei Doppelbindungen der Oxepine **3** gelang im Eintopfverfahren durch Rutheniumtetroxid-Oxidation in der einfachen Variante von Sharpless und Mitarb.<sup>16</sup>, bei der das Oxidationsmittel in situ aus Rutheniumtrichlorid und Natriummetaperiodat in Tetrachlormethan/Acetonitril/Wasser erzeugt wird.

Tab. 1. Ausbeuten an Bis( $\alpha$ -diketonen) **4** und ihren Dichinoxalin-Derivaten **5**

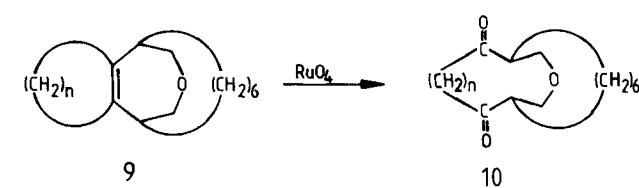
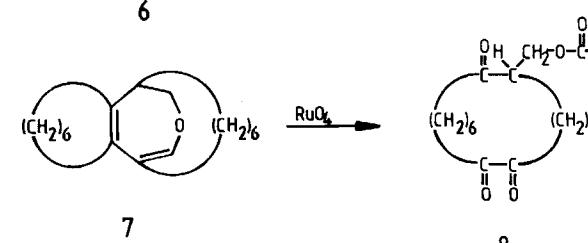
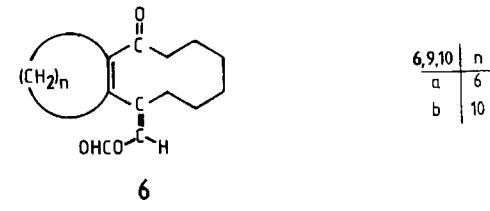
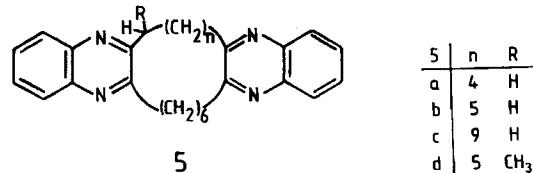
Äquiv. NaIO <sub>4</sub>	RuCl <sub>3</sub> · 3 H <sub>2</sub> O [mol-%]	t [h]	Ausb. an <b>4</b> (%)	Ausb. an <b>5</b> (%)
<b>a</b>	12.3	2.2	3.5	10
<b>b</b>	8.2	2.2	4	42
<b>c</b>	8.5	4	16	33
	8.2	2.2	4	38
<b>d</b>	12.3	2.2	4	30
				14

Tab. 1 gibt einen Überblick über die Ausbeuten an Bis( $\alpha$ -diketonen) **4**, die nach mehrfacher Variation der Versuchsbedingungen erzielt werden konnten<sup>8</sup>. Das Maximum liegt bislang mit 42% beim „symmetrischen“ Cyclohexadecantetron **4b** mit zwei Hexamethylen-Gruppen, das auch als einziger Vertreter dieser Serie in Form gelber Kristalle vom Schmp. 77°C anfiel. Auch das von Zibuck und Seebach<sup>17</sup>

durch analoge Oxidation von 1,2,8,9-Cyclotetradecadiin hergestellte 1,2,8,9-Cyclotetradecantetron mit zwei Pentamethylen-Gruppen ist kristallin.

Kristallines **4b** ist unter Kühlung und Lichtausschluß monatelang haltbar. Die Substanz ist allerdings sowohl gegen chlorierte Lösungsmittel, die Säurespuren enthalten können, als auch gegen Licht sehr empfindlich. Eine Probe von **4b** wandelte sich innerhalb von 24 h am Tageslicht in einen farblosen, schwer löslichen Feststoff um, dessen Struktur bislang noch nicht aufgeklärt werden konnte<sup>18</sup>.

Noch empfindlicher sind die als gelbe Öle anfallenden Produkte **4a**, **4c** und **4d**, die sich auch ohne die oben genannten Einwirkungen langsam zersetzen. Bei einem Versuch, **4d** mit Dichlormethan anstatt mit Ether/Pentan chromatographisch zu reinigen, sank die Ausb. auf ca. 5%. Für die teilweise mäßigen Ausbeuten an **4** dürften außer den besprochenen Eigenschaften der Produkte auch Nebenreaktionen verantwortlich sein. So führten kürzere Oxidationszeiten bei **3c** und **3d/e** zu isolierbaren bzw. spektroskopisch nachweisbaren Mengen an Ameisensäureenolestern des Typs **6**, in denen nur eine C=C-Bindung oxidiert worden war. Präparativ lassen sich diese Enolester aus **3** durch Verwendung des milderen Natriummetaperiodat/Kaliumpermanganat-Systems nach Lemieux und von Rudloff<sup>19</sup> gewinnen (**6a**: Ausb. 40%; **6b**: Ausb. 53%). Schließlich muß bei der Rutheniumtetroxid-Oxidation von **3** auch mit Weiter-



oxidationen von 4 bis zu den entsprechenden Dicarbonsäuren gerechnet werden<sup>20)</sup>.

Alle Bis(α-diketone) 4 wurden durch die klassische Derivatisierung mit *o*-Phenyldiamin als kristalline Dichinoxaline 5 charakterisiert. Die Ausbeuten schwanken dabei zwischen 14% für 5d und 80% für 5b, wofür wiederum eine rasche Zersetzung vor der Chinoxalin-Bildung unter den stark sauren Reaktionsbedingungen verantwortlich sein könnte.

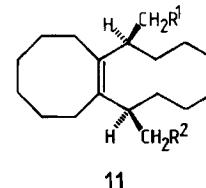
Die Konstitutionen aller neuen Verbindungen 4–6 wurden durch die im Experimentellen Teil angegebenen spektroskopischen und analytischen Daten gesichert.

Die Symmetrie von 4b folgt aus dem sehr einfachen <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum mit nur vier Signalen, drei Triplets für jeweils vier Methylen-Gruppen und einem einzigen Singulett für alle vier Carbonyl-Gruppen in typischer Lage für aliphatische α-Diketone bei δ = 200.7<sup>21)</sup>. 4c zeigt zwei Carbonyl-Kohlenstoff-Atome bei δ = 200.6 und 201.0. Bei 6a und 6b müssen wir allerdings darauf verweisen, daß die angegebene (Z)-Konfiguration an der semicyclischen C=C-Bindung hier spektroskopisch nicht gesichert ist, sondern nur aus den Edukten 3 abgeleitet und in Analogie zu gesicherten, strukturell verwandten Estern<sup>22)</sup> formuliert wurde. Eine Erweiterung des Synthesepotentials der Alkanooxepine 3 ergibt sich aus der Möglichkeit, die Doppelbindungen analog zu 3,6-Hexanooxepin-4,5-dicarbonsäureestern<sup>23)</sup> selektiv zu Dihydro- bzw. Tetrahydroooxepinen zu hydrieren. So erhielt man aus 3b mit Palladium/Aktivkohle in Tetrahydrofuran in 86proz. Ausb. 7, das mit Rutheniumtetroxid das gelbe Formyloxymethyl-triketon 8 (Öl; Ausb. 29%) lieferte.

Konstitutionsbeweisend sind hier die Signale für vier Carbonyl-Kohlenstoff-Atome bei δ = 160.4 (d), 200.9 (s), 201.1 (s) und 211.1 (s) im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum.

Die Hydrierung von 3b und 3c mit Platin/Aktivkohle in Eisessig führt in jeweils 59proz. Ausb. zu den Tetrahydroooxepinen 9a und 9b, deren verbliebene tetrasubstituierte Doppelbindung mit Rutheniumtetroxid zu den bicyclischen Diketonen 10a (61%; Schmp. 84–85°C) und 10b (50%; Schmp. 83–84°C) gespalten werden konnte. Um von 9 oder 10 zu monocyclischen sechzehn- bzw. zwanziggliedrigen Ringen zu gelangen, mußte deren Oxapropano-Brücke geöffnet werden. Für derartige Ether-Spaltungen hat sich in neuerer Zeit nach Arbeiten von Guindon und Mitarb.<sup>24)</sup> Dimethylborbromid in Dichlormethan bei Anwesenheit katalytischer Mengen Triethylamin bewährt. Da die Umsetzung von 10a mit diesem Reagenz ein präparativ wenig attraktives Gemisch von Ether-Spaltungs- und nachfolgenden Eliminierungsprodukten lieferte<sup>8)</sup>, wurde die Ringöffnung bereits auf der Stufe von 9a durchgeführt. Zehntägiges Einwirken von Dimethylborbromid auf 9a bei Raumtemp. führte in 66proz. Ausb. zu 11a, das sich in das kristalline Acetat 11b überführen ließ (82%; Schmp. 46–47°C). Sowohl bei 11a als auch bei 11b handelt es sich aufgrund der NMR-Spektren um diastereomerenreine Substanzen. Die <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Analyse von 11b legt die *syn*-Stellung der Acetoxymethyl- und Brommethyl-Gruppen am Zehnring nahe, wie es auch vom Edukt und vom Reaktionsverlauf her zu erwarten ist. Die Annahme analoger Positio-

nen der Substituenten auf beiden Seiten des Zehnringes (s. dazu Formel 11) wird aus der sehr ähnlichen chemischen Verschiebung der Methin-Protonen-Signale von 1-H und 8-H, die zusammen im Multiplett bei δ = 3.358 erscheinen und aus den ebenfalls recht ähnlichen Kopplungskonstanten zu den benachbarten diastereotopen Methylen-Protonen an den funktionellen Gruppen abgeleitet (s. dazu Tab. 2).



11	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
a	OH	Br
b	OAc	Br
c	OTs	Br
d	H	H

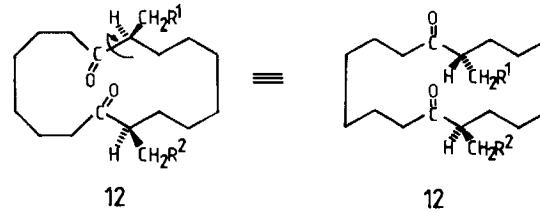
Tab. 2. Chemische Verschiebungen δ und Kopplungskonstanten J [Hz] im 300-MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) des Acetats 11b

H	δ	J [Hz]
H–CHOAc	3.960	—
H–CHOAc	4.143	—
1-H	3.358	—
H–CHBr	3.147	—
H–CHBr	3.093	—
8-H	3.358	—

Chemical shifts δ and coupling constants J for compound 11b. The table shows the chemical shifts for various protons and the coupling constants between them. The coupling constants are: 10.7 Hz between H–CHOAc and 1-H, 8.4 Hz between H–CHOAc and 8-H, 6.5 Hz between 1-H and 8-H, 9.6 Hz between H–CHBr and 1-H, 7.9 Hz between H–CHBr and 8-H, and 6.7 Hz between 1-H and 8-H.

11b ließ sich mit Rutheniumtetroxid zum monocyclischen Diketon 12a oxidieren. Da wir den <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von 12a keine Hinweise auf ein zweites Diastereomer entnehmen konnten, gehen wir davon aus, daß auch bei der Rutheniumtetroxid-Oxidation unter neutralen Bedingungen die Stereozentren nicht berührt werden. 12a ist empfindlich und neigt zur Abspaltung von Bromwasserstoff und Essigsäure unter Bildung von Eliminierungsprodukten<sup>8)</sup>.

Die Reduktion der funktionellen Gruppen von 11a gelang durch Tosylierung zu 11c und Lithiumaluminiumhydrid-



12	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
a	OAc	Br
b	H	H

Reduktion zu **11d**. Oxidation von **11d** ergab schließlich in 82proz. Ausb. das bei 32–33°C schmelzende, kristalline 2,9-Dimethylcyclohexadecan-1,10-dion **12b**. Aus der besprochenen NMR-Analyse von **11b** und der Beobachtung, daß wir bei den Abwandlungen **11a** → **11c** → **11d** → **12b** in keinem Fall Diastereomerengemische beobachteten, folgern wir, daß die ursprüngliche *meso*-Konfiguration von **9a** erhalten geblieben ist, und es sich auch bei **11d** und **12b** um *meso*-Verbindungen mit der relativen (*R*<sup>\*,*S*<sup>\*</sup>)-Konfiguration handelt.</sup>

Die voranstehenden Resultate dürften die Abwandlungsmöglichkeiten von 3,6-Alkano-4,5-oligomethylenoxepinen aufgezeigt haben. Alle bisher beschriebenen Ketone zeigen keine nennenswerten Geruchseigenschaften. Da Stoll bereits 1936 feststellte<sup>25)</sup>, daß in fünfzehn- bis siebzehngliedrigen Ringen schon eine zweite Carbonyl-Gruppe zum Verlust der olfaktorischen Eigenschaften führen kann, erfordern Versuche in dieser Richtung die selektive Abwandlung einer der beiden Carbonyl-Gruppen, z.B. in den Diketonen **10** oder **12**. Derartige Studien sind geplant.

Dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt/Main schulden wir Dank für nachhaltige Unterstützung.

## Experimenteller Teil

Schmelzpunkte (unkorrigiert): Büchi-Gerät nach Dr. Tottoli. — IR: Perkin-Elmer 283 B. — UV: Zeiss DMR 10. — <sup>1</sup>H-NMR: Varian EM 390 und Bruker AM 300; TMS als interner Standard. Wenn nicht anders angegeben, handelt es sich um 90-MHz-Spektren. — <sup>13</sup>C-NMR: Bruker AM 300; TMS als interner Standard. Die zuerst genannte Aussage zur Multiplizität von Signalen bezieht sich nur auf die <sup>1</sup>J<sub>C,H</sub>-Kopplung. Mit \*, \*\*, \*\*\* und \*\*\*\* gekennzeichnete Signale sind jeweils austauschbar. — MS: Finnigan-MAT 8230. Angegeben sind nur der Molekül- und der Basispeak. Weitere Einzelheiten s. Lit.<sup>7–9)</sup>. — Säulenchromatographie: Kieselgel 60, Korngröße 0.06–0.20 mm der Fa. Merck und Kieselgel 60, Korngröße <0.06 mm der Fa. Merck. Neutrales bzw. basisches Aluminiumoxid der Fa. Woelm. Die Desaktivierung des Aluminiumoxids erfolgte nach Herstellerangabe. — Flashchromatographie: Ca. 0.5–2 bar Stickstoff. — Reagenzien und Lösungsmittel wurden nach Standard-Verfahren gereinigt und getrocknet. Der verwendete Petrolether hatte einen Siedebereich von 30–60°C. — Die Belichtungen führte man mit Labortauchlampen TQ 150 bzw. TQ 718 der Fa. Hanau, Original Hanau Quarzlampen GmbH durch. Die Reaktionslösung war durch einen Duran- oder Quarz-Glaskühlmantel von der Strahlungsquelle getrennt. Als Kühlmittel diente Leitungswasser.

1) *Synthese der Oxanorbornadiene 1*. — a) *18-Oxatetracyclo[8.7.1.0<sup>2,9</sup>.0<sup>11,17</sup>]octadeca-2(9),11(17)-dien* (**1a**): 7.1 g (52 mmol) 5,6,7,8-Tetrahydro-4*H*-cyclohepta[c]furan<sup>12)</sup> in 50 ml trockenem Toluol wurden in der Siedehitze mit einer Lösung von 11.0 g (100 mmol) Cyclooctin in 50 ml trockenem Toluol versetzt und 8 h unter Rückfluß erhitzt. Dann wurde das Lösungsmittel entfernt und das erhaltene Rohprodukt an basischem Aluminiumoxid (Akt.-St. II–III) mit Petrolether/Ether (3:1) chromatographiert. Als dritte Fraktion erhielt man das Oxanorbornadien **1a** [*R*<sub>f</sub> = 0.47, Aluminiumoxid, Petrolether/Ether (3:1)]; Ausb. 9.8 g (77%) farbloses Öl, das beim längeren Stehen kristallisierte. Aus wenig Pentan kristallisierten 3.3 g (26%) **1a** vom Schmp. 62–63°C. — <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): δ = 1.13–2.00 (m, 14H, 7  $\text{CH}_2$ ), 2.03–2.80 (m, 8H,

W. Tochtermann, R. Dibbern, M. Haase, T. Bruhn, C. Wolff

4  $\text{CH}_2$ ), 4.70 (s, 2H, 1-H und 10-H). — <sup>13</sup>C-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): δ = 25.84 (t, 2  $\text{CH}_2$ ), 26.20 (t, 2  $\text{CH}_2$ ), 27.55 (t, 2  $\text{CH}_2$ ), 28.88 (t, 2  $\text{CH}_2$ ), 29.28 (t, C-14), 29.57 (t, 2  $\text{CH}_2$ ), 92.32 (d, C-1, C-10), 147.59 (s, C-2, C-9)\*, 148.22 (s, C-11, C-17)\*. — MS (70 eV): *m/z* (%) = 244 (100) [ $\text{M}^+$ ].

b) *19-Oxatetracyclo[8.8.1.0<sup>2,9</sup>.0<sup>11,18</sup>]nonadeca-2(9),11(18)-dien*<sup>5)</sup> (**1b**): 27.0 g (182 mmol) 4,5,6,7,8,9-Hexahydrocycloocta[c]furan<sup>12)</sup> in 90 ml trockenem Toluol wurden in der Siedehitze mit einer Lösung von 47.0 g (409 mmol) Cyclooctin in 90 ml trockenem Toluol versetzt. Dann wurde 8 h unter Rückfluß erhitzt und das Lösungsmittel entfernt. Überschüssiges Cyclooctin und Furan wurden durch Chromatographie des Rückstandes mit Petrolether analog zu **1a** entfernt, bevor **1b** [*R*<sub>f</sub> = 0.4, Aluminiumoxid, Petrolether/Ether (3:1)] als dritte Fraktion eliminiert wurde; Ausb. 37.6 g (80%; Lit.<sup>5)</sup> 28%) **1b** als hellgelbes Öl, das im Kühlschrank kristallisierte (Schmp. 54–55°C; Lit.<sup>5)</sup> 55–56°C).

c) **1c** wurde nach Lit.<sup>5)</sup> hergestellt; Ausb. 89% **1c** als hellgelbes Öl.

d) (*1R*<sup>\*,*3R*<sup>\*,*10S*<sup>\*</sup>)- und (*1R*<sup>\*,*3S*<sup>\*,*10S*<sup>\*</sup>)-(±)-3-Methyl-19-oxatetracyclo[8.8.1.0<sup>2,9</sup>.0<sup>11,18</sup>]nonadeca-2(9),11(18)-dien (**1d**): 6.9 g (40 mmol) 4,5,6,7,8,9-Hexahydrocycloocta[c]furan<sup>12)</sup> in 30 ml trockenem Toluol wurden in der Siedehitze mit einer Lösung von 5.5 g (45 mmol) 3-Methylcyclooctin<sup>11)</sup> in 30 ml trockenem Toluol versetzt. Danach erhitzte man 8 h unter Rückfluß und verfuhr analog zu **1a** und **1b**; Ausb. 3.3 g (30%) **1d** als farbloses öliges Diastereomerengemisch. Die nachstehenden Spektren beziehen sich auf dieses **1d**-Gemisch zweier Diastereomerer a und b. — <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): δ = 1.13 und 1.15 (je 1 d, <sup>3</sup>J = 7 Hz, je 3H,  $\text{CH}_3$  von Diastereomer a und b), 1.23–1.93 (m, je 16H, 8  $\text{CH}_2$  von a und b), 2.07–2.67 (m, je 7H, 3  $\text{CH}_2$  und 3-H von a und b), 4.67 (s, leicht aufgespalten, je 1H, 10-H von a und b), 4.89 (s, je 1H, 1-H von a und b). — <sup>13</sup>C-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): δ = 20.19 und 20.45 (je 1 q,  $\text{CH}_3$  von a und b), 25.08 (t,  $\text{CH}_2$ ), 25.48 (t,  $\text{CH}_2$ ), 25.74 (t,  $\text{CH}_2$ ), 25.95 (t,  $\text{CH}_2$ ), 25.97 (t, 2  $\text{CH}_2$ ), 26.09 (t,  $\text{CH}_2$ ), 26.22 (t,  $\text{CH}_2$ ), 26.39 (t,  $\text{CH}_2$ ), 26.52 (t,  $\text{CH}_2$ ), 26.59 (t, 2  $\text{CH}_2$ ), 26.63 (t,  $\text{CH}_2$ ), 26.66 (t,  $\text{CH}_2$ ), 26.72 (t,  $\text{CH}_2$ ), 26.74 (t,  $\text{CH}_2$ ), 26.83 (t,  $\text{CH}_2$ ), 26.85 (t,  $\text{CH}_2$ ), 26.90 (t,  $\text{CH}_2$ ), 27.73 (t,  $\text{CH}_2$ ), 31.10 und 32.20 (je 1 d, C-3 von a und b), 35.57 und 37.40 (je 1 t, C-4 von a und b), 88.85 und 89.12 (je 1 d, C-1 von a und b)\*, 92.22 und 92.25 (je 1 d, C-10 von a und b)\*, 146.11, 146.80, 146.84, 147.48, 147.56 und 147.73 (je 3 s, C-9, C-11, C-18 von a und b), 151.11 und 151.40 (je 1 s, C-2 von a und b). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 272 (97) [ $\text{M}^+$ ], 150 (100) [ $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{C}_2\text{H}_2\text{O}^+$ ].</sup></sup></sup></sup>

2) *Isolierung von Oxaquadracyclanen 2*. — a) *17-Oxaheptacyclo[8.5.3.0.0<sup>2,9</sup>.0<sup>2,16</sup>.0<sup>9,18</sup>]octadecan* (**2a**): 2.50 g (10.2 mmol) **1a** in 280 ml trockenem Ether wurden mit 28 ml getrocknetem Aceton (Kaliumcarbonat) versetzt und 30 h unter Stickstoff bei Raumtemp. mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe (Hanau TQ 150) in Duran-Glas belichtet. Nach Einengen der Lösung chromatographierte man mit Pentan/Ether (3:1) an Kieselgel. Aus den Fraktionen mit *R*<sub>f</sub> = 0.58 [Kieselgel, Pentan/Ether (3:1)] erhielt man 2.20 g (88%) noch nicht ganz reines Oxaquadracyclan **2a**. Eine mittlere Fraktion enthielt das reine Photoproduct. Hieraus kristallisierten aus wenig Pentan 0.71 g (28%) **2a** in Form farbloser Nadeln vom Schmp. 27–28°C. Rohes **2a** ist für Folgereaktionen genügend rein. — IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 3050  $\text{cm}^{-1}$  (Cyclopropan-C–H); 2920, 2840 (C–H); 1110, 1060 (C–O). — UV (Acetonitril): Endabsorption. — <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): δ = 1.03–1.77 (m, 18H, 7  $\text{CH}_2$  und 4  $\text{H}$ –CH), 1.77–2.20 (m, 4H, 4 H–CH), 3.82 (s, 2H, 16-H, 18-H). — <sup>13</sup>C-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): δ = 20.96 (t, C-13), 25.37 (t, 2  $\text{CH}_2$ ), 25.78 (t, 2  $\text{CH}_2$ ), 27.93 (t, 2  $\text{CH}_2$ ), 30.64 (t, 2  $\text{CH}_2$ ), 32.31 (s, C-2, C-9)\*, 32.38 (t, 2  $\text{CH}_2$ ), 34.73 (s, C-1, C-10)\*, 71.53 (d, C-16, C-18). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 244 (65) [ $\text{M}^+$ ], 91 (100).

b) *(3R\*,17R\*,19S\*)- und (3R\*,17S\*,19R\*)-(±)-3-Methyl-18-oxahexacyclo[8.6.3.0.0<sup>2,9</sup>.0<sup>2,17</sup>.0<sup>9,19</sup>]nonadecan (2d)*: 4.0 g (14.8 mmol) eines Gemisches der diastereomeren Diels-Alder-Addukte **1d** wurden in 280 ml trockenem Ether gelöst, mit 28 ml getrocknetem Aceton (Kaliumcarbonat) versetzt und 20 h unter Stickstoff bei Raumtemp. wie unter 2a) belichtet. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit Petrolether/Ether (3:1) an basischem Aluminiumoxid (Akt.-St. II – III) chromatographiert. Als zweite Fraktion mit  $R_f = 0.68$  [Aluminiumoxid, Petrolether/Ether (3:1)] erhielt man 1.8 g (45%) farbloses Öl **2d** als Diastereomerengemisch a und b, auf das sich alle Spektren beziehen. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.73$  und  $0.86$  (je 1 d,  $^3J = 7$  Hz, je 3H,  $\text{CH}_3$  von a und b),  $0.95$ – $2.50$  (m, jc 23H, 11  $\text{CH}_2$  und 3-H von a und b),  $3.73$ – $3.87$  (m, je 1H, 19-H von a und b)\*,  $3.97$ – $4.10$  (m, je 1H, 17-H von a und b)\*. – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 272 (12) [ $\text{M}^+$ ], 57 (100) [ $\text{C}_4\text{H}_9^+$ ].

3. Synthese der Oxepine **3**. – a) *6,7,8,9,10,11-Hexahydro-1,5-pentanocycloocta[d]oxepin (3a)*: 1.06 g (4.3 mmol) Oxaquadricyclan **2a** wurden in 50 ml trockenem Toluol 3 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend engte man ein und chromatographierte mit Petrolether an basischem Aluminiumoxid (Akt.-St. II – III). Die zweite Fraktion mit  $R_f = 0.24$  (Aluminiumoxid, Petrolether) enthielt 0.86 g (82%) farbloses Oxepin **3a**. Aus wenig Methanol kristallisierten 0.65 g (61%) **3a** in Form farbloser Nadeln vom Schmp. 35°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3020 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{C}-\text{H}$ ); 2930, 2850 ( $\text{C}-\text{H}$ ); 1612 ( $\text{C}=\text{C}$ ); 1062 ( $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ). – UV (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}} (\lg \epsilon) = 210 \text{ nm}$  (3.92), 228 (sh, 3.64). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.57$ – $0.93$  (m, 3H, je 1H an C-13, C-14 und C-15),  $1.20$ – $2.03$  (m, 13H),  $2.03$ – $2.70$  (m, 6H, 2  $\text{CH}_2$  und 2  $\text{H}-\text{CH}$ ),  $6.46$  (s, leicht aufgespalten,  $^4J = 1.5$  Hz, 2H, 2-H, 4-H). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta = 0.65$ – $0.82$  (m, 3H, je 1H an C-13, C-14 und C-15),  $1.32$ – $1.54$  (m, 5H),  $1.54$ – $1.87$  (m, 8H),  $2.16$ – $2.28$  (m, 2H),  $2.28$ – $2.51$  (m, 4H, 2H an C-12 und C-16),  $6.46$  („s“, 2H, 2-H und 4-H). Durch selektive Entkopplung wurde bestätigt, daß es sich bei der Aufspaltung im Signal bei  $\delta = 6.46$  um eine kleine Allyl-Kopplung handelt und dadurch kein isomeres Oxepin angezeigt wird. –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 18.34$  (t, C-14),  $26.44$  (t, 2  $\text{CH}_2$ ),  $26.50$  (t, 2  $\text{CH}_2$ ),  $29.26$  (t, 2  $\text{CH}_2$ ),  $29.59$  (t, 2  $\text{CH}_2$ ),  $30.81$  (t, 2  $\text{CH}_2$ ),  $128.90$  (s, C-1, C-5),  $136.76$  (s, C-11a, C-5a),  $146.97$  (d, C-2, C-4). – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 244 (7) [ $\text{M}^+$ ], 69 (100) [ $\text{C}_5\text{H}_9^+$ ].

$\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}$  (244.4) Ber. C 83.55 H 9.90 Gef. C 83.93 H 9.96

Zur Darstellung von **3a** ohne Isolierung von **2a** wurden 2.45 g (10.0 mmol) **1a** in 280 ml trockenem Ether gelöst, mit 28 ml getrocknetem Aceton (Kaliumcarbonat) versetzt und wie zuvor 24 h belichtet. Das Rohprodukt wurde nach Entfernen des Lösungsmittels in 120 ml trockenem Toluol 3 h unter Rückfluß erhitzt. Man engte die Lösung ein und chromatographierte den Rückstand mit Petrolether an basischem Aluminiumoxid (Akt.-St. II – III). Die vierte Fraktion mit  $R_f = 0.24$  (Aluminiumoxid, Petrolether) enthielt 0.95 g (39% bez. auf **1a**) Oxepin **3a** als farbloses Öl, das innerhalb ca. 12 h bei –20°C kristallisierte.

b) *Darstellung von 6,7,8,9,10,11-Hexahydro-1,5-hexanocycloocta[d]oxepin (3b) ohne Isolierung von **2b***: 12.0 g (46.6 mmol) **1b** wurden in 900 ml trockenem Ether gelöst, mit 90 ml getrocknetem Aceton (Kaliumcarbonat) versetzt und unter Stickstoff mit einer Labor-tauchlampe Hanau TQ 718 (Leistung 600 W) im Duran-Reaktor 14 h bei Raumtemp. belichtet. Das Rohprodukt wurde nach Entfernen des Lösungsmittels in 600 ml trockenem Toluol 3 h unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung wurde eingeeengt und der Rückstand mit Pentan an basischem Aluminiumoxid (Akt.-St. II – III) chromatographiert. Die zweite Fraktion  $R_f = 0.29$  (Pantan/Aluminiumoxid) enthielt 5.6 g (47%; Lit.<sup>5)</sup> 26%) Oxepin **3b** als hellgelbes Öl. **3b** kristallisierte aus Methanol (Schmp. 26°C; Lit.<sup>5)</sup> 25°C).

c) *Darstellung von 6,7,8,9,10,11,12,13,14,15-Decahydro-1,5-hexanocyclododeca[d]oxepin<sup>5)</sup> (3c) ohne Isolierung von **2c***: 7.2 g (22.9 mmol) **1c**<sup>5)</sup> in 900 ml trockenem Ether wurden mit 90 ml getrocknetem Aceton (Kaliumcarbonat) versetzt und unter Stickstoff-Spülung mit einer Labor-tauchlampe Hanau TQ 718 (Leistung 600 W) im Duran-Reaktor 14.5 h bei Raumtemp. belichtet. Das Rohprodukt **2c** wurde nach Entfernen des Lösungsmittels in 400 ml trockenem Toluol 3 h zum Rückfluß erhitzt. Chromatographie des Rückstands mit Pentan/Ether (1:1) an basischem Aluminiumoxid (Akt.-St. II – III) lieferte 5.4 g (75%) dünn-schichtchromatographisch einheitliches Oxepin **3c** als rötliches Öl. Kristallisation aus Pentan lieferte 3.0 g (42%; Lit.<sup>5)</sup> 45%) **3c** als farblose Kristalle vom Schmp. 114°C.

d) *6,7,8,9,10,11-Hexahydro-12-methyl-1,5-hexanocycloocta[d]oxepin (3e) und 6,7,8,9,10,11-Hexahydro-6-methyl-1,5-hexanocycloocta[d]oxepin (3d)*: 1.80 g (6.6 mmol) eines Gemisches der diastereomeren Oxaquadricyclane **2d** wurden in 125 ml trockenem Toluol 3 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend entfernte man das Lösungsmittel und chromatographierte den Rückstand mit Pentan an basischem Aluminiumoxid (Akt.-St. II – III). Aus der Fraktion mit  $R_f = 0.39$  (Aluminiumoxid, Pentan) erhielt man 0.93 g (52%) **3e** als farbloses öliges Diastereomerengemisch. Aus der Fraktion  $R_f = 0.20$  (Aluminiumoxid, Pentan) isolierte man 0.34 g (19%) kristallines Oxepin **3d** vom Schmp. 93–94°C (aus Methanol).

**3e**: Diastereomerengemisch a und b. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.73$ – $1.93$  (m, je 17H, 8  $\text{CH}_2$  und H–CH von a und b), darin bei 0.98 und 1.17 (je 1 d,  $^3J = 7$  Hz, je 3H,  $\text{CH}_3$  von a und b),  $2.10$ – $3.27$  (m, je 6H, 2  $\text{CH}_2$  und 12-H und H–CH von a und b),  $6.26$ ,  $6.29$ ,  $6.35$ ,  $6.42$  (s, leicht aufgespalten,  $^4J = 1.5$  Hz, je 2H, 2-H und 4-H von a und b). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 15.35$  und  $20.90$  (je 1 q,  $\text{CH}_3$  von a und b),  $21.68$  (t,  $\text{CH}_2$ ),  $23.59$  (t,  $\text{CH}_2$ ),  $23.87$  (t,  $\text{CH}_2$ ),  $24.50$  (t,  $\text{CH}_2$ ),  $25.51$  (t,  $\text{CH}_2$ ),  $25.59$  (t,  $\text{CH}_2$ ),  $26.16$  (t,  $\text{CH}_2$ ),  $26.44$  (t,  $\text{CH}_2$ ),  $26.58$  (t,  $\text{CH}_2$ ),  $26.77$  (t,  $\text{CH}_2$ ),  $26.94$  (t,  $\text{CH}_2$ ),  $27.21$  (t,  $\text{CH}_2$ ),  $27.56$  (t,  $\text{CH}_2$ ),  $27.79$  (t,  $\text{CH}_2$ ),  $27.98$  (t,  $\text{CH}_2$ ),  $28.07$  (t,  $\text{CH}_2$ ),  $29.66$  (t,  $\text{CH}_2$ ),  $29.72$  (t,  $\text{CH}_2$ ),  $29.81$  (t,  $\text{CH}_2$ ),  $29.95$  (t,  $\text{CH}_2$ ),  $30.45$  (t,  $\text{CH}_2$ ),  $31.88$  und  $33.99$  (je 1 d, C-12 von a und b),  $39.71$  (t, C-13 von a und b),  $128.01$ ,  $130.60$ ,  $131.77$ ,  $133.77$  (je 2 s, C-1 und C-5 von a und b),  $136.86$ ,  $137.57$ ,  $138.85$ ,  $139.45$  (je 2 s, C-5a und C-11a von a und b),  $143.43$ ,  $143.52$ ,  $145.27$ ,  $147.44$  (je 2 d, C-2 und C-4 von a und b). – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 272 (55) [ $\text{M}^+$ ], 91 (100).

**3d**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta = 1.146$  (d,  $^3J = 7.0$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ),  $1.17$ – $1.98$  (m, 18H, 9  $\text{CH}_2$ ),  $2.277$  (m, 1H,  $\text{H}_{\text{anti}}$  an C-12)\*,  $2.299$  (dd,  $^2J = 13.2$  Hz,  $^3J = 4.7$  Hz und 3.2 Hz,  $^4J = 1.4$  Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{syn}}$  an C-17)\*,  $2.332$  (dd,  $^2J = 13.8$  Hz,  $^3J = 4.2$  Hz und 4.2 Hz,  $^4J = 1.5$  Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{syn}}$  an C-12)\*,  $2.44$  (dd,  $^2J = 14.6$  Hz,  $^3J = 12.2$  Hz und 2.5 Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{anti}}$  an C-17)\*,  $2.916$  (q,  $^3J = 10.4$  Hz, 7.0 Hz und 4.0 Hz, 1H, 6-H),  $6.311$  (d,  $^4J = 1.5$  Hz, 1H, 2-H)\*,  $6.337$  (d,  $^4J = 1.4$  Hz, 1H, 4-H)\*. –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 20.36$  (q,  $\text{CH}_3$ ),  $23.99$  (t,  $\text{CH}_2$ ),  $24.61$  (t,  $\text{CH}_2$ ),  $24.85$  (t,  $\text{CH}_2$ ),  $26.42$  (t,  $\text{CH}_2$ ),  $26.76$  (t,  $\text{CH}_2$ ),  $27.83$  (t,  $\text{CH}_2$ ),  $28.53$  (t,  $\text{CH}_2$ ),  $30.34$  (t,  $\text{CH}_2$ ),  $30.69$  (t,  $\text{CH}_2$ ),  $31.45$  (t,  $\text{CH}_2$ ),  $32.80$  (d, C-6),  $38.98$  (t, C-7),  $129.89$  (s, C-1)\*,  $133.58$  (s, C-5)\*,  $137.21$  (s, C-11a),  $140.71$  (s, C-5a),  $144.10$  (d, C-2)\*\*,  $146.88$  (d, C-4)\*\*. – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 272 (68) [ $\text{M}^+$ ], 59 (100).

$\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}$  (272.4) Ber. C 83.77 H 10.36 Gef. C 83.45 H 10.19

Das **3d/3e**-Gemisch kann für weitere Abwandlungen direkt aus **1d** ohne Isolierung von **2d** hergestellt werden. Nach 8stdg. Belichtung gemäß der Darstellung von **2b** wurden die Lösungsmittel entfernt und das rohe Photoproduct 3 h in Toluol unter Rückfluß erhitzt. Chromatographie des Rückstandes lieferte bei einem Ansatz mit 2.50 g (9.18 mmol) **1d** 1.92 g (77%) **3d/3e**-Gemisch.

4. *Synthese der Bis(α-diketone) 4.* — a) *Cyclopentadecan-1,2,8,9-tetron (4a):* 609 mg (2.50 mmol) Oxepin 3a wurden in 9 ml Tetrachlormethan gelöst, mit 6 ml Acetonitril, 6.57 g (30.7 mmol) Natriummetaperiodat, 14.7 mg (0.055 mmol, 2.2 mol-%) Rutheniumtrichlorid-trihydrat und 9 ml Wasser versetzt und 3.5 h gerührt. Nach Zugabe von 30 ml säurefreiem Dichlormethan wurde filtriert, die organische Phase abgetrennt, mit Natriumsulfat getrocknet und eingeengt. Chromatographie mit Petrolether/Ether (1:1) an Kieselgel ergab 66 mg (10%) Bis(α-diketon) 4a als gelbes Öl mit  $R_f = 0.44$  [Kieselgel, Petrolether/Ether (1:1)]. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.03 - 1.37$  (m, 6 H, 3  $\text{CH}_2$ ), 1.37 – 1.97 (m, 8 H, 4  $\text{CH}_2$ ), 2.57 – 2.83 (m, 8 H, 4  $\text{CH}_2$ ).

b) *Cyclohexadecan-1,2,9,10-tetron (4b):* 4.6 g (17.8 mmol) Oxepin 3b wurden in 60 ml Tetrachlormethan mit 40 ml Acetonitril, 31.3 g (14.6 mmol) Natriummetaperiodat, 102.5 mg (0.39 mmol, 2.2 mol-%) Rutheniumtrichlorid-trihydrat und 60 ml Wasser versetzt und 4 h gerührt. Nach der zur Darstellung von 4a analogen Aufarbeitung wurde mit Pentan/Ether (1:1) an Kieselgel chromatographiert. Aus den Fraktionen mit  $R_f = 0.48$  [Kieselgel, Ether/Pentan (1:1)] isolierte man 2.1 g (42%) 4b als gelbe Kristalle; Schmp. 77°C (aus Pentan). — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2940 \text{ cm}^{-1}$ , 2905, 2870, 2850 (C – H), 1700 (C = O). — UV (Acetonitril)  $\lambda_{\text{max}}$  (lg ε) = 265 nm (2.23), 428 (1.60). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.06 - 1.40$  (m, 8 H, 4  $\text{CH}_2$ ), 1.40 – 1.83 (m, 8 H, 4  $\text{CH}_2$ ), 2.57 – 2.83 (m, 8 H, 4  $\text{CH}_2$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 23.05$  (t, 4  $\text{CH}_2$ ), 27.99 (t, 4  $\text{CH}_2$ ), 35.70 (t, C-3, C-8, C-11, C-16), 200.70 (s, 4 C = O). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 280 (20) [ $\text{M}^+$ ], 55 (100) [ $\text{C}_2\text{H}_3\text{CO}^+$ ].

$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_4$  (280.4) Ber. C 68.55 H 8.63 Gef. C 68.63 H 8.61

c) *Cycloecosan-1,2,9,10-tetron (4c):* 2.00 g (6.40 mmol) Oxepin 3c<sup>5)</sup> wurden in 30 ml Tetrachlormethan gelöst, mit 20 ml Acetonitril, 11.2 g (52.4 mmol) Natriummetaperiodat, 36.6 mg (0.140 mmol, 2.2 mol-%) Rutheniumtrichlorid-trihydrat und 30 ml Wasser versetzt und 4 h gerührt. Nach Zugabe von 15 ml Tetrachlormethan und 15 ml Ether wurde filtriert, die organische Phase abgetrennt, mit Natriumsulfat getrocknet und der Rückstand mit Pentan/Ether (1:1) an Kieselgel flashchromatographiert. Man isolierte aus der Fraktion mit  $R_f = 0.58$  [Kieselgel, Ether/Pentan (1:1)] 0.82 g (38%) 4c als intensiv gelbes Öl, das im Dunkeln unter Feuchtigkeitsausschluß bei –30°C aufbewahrt wurde. — IR (Film):  $\tilde{\nu} = 2930 \text{ cm}^{-1}$  (C – H), 1710 (C = O), 1460. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.03 - 1.90$  (m, 24 H, 12  $\text{CH}_2$ ), 2.53 – 2.86 (m, 8 H, 4  $\text{CH}_2$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 23.21$  (t, 2  $\text{CH}_2$ ), 23.44 (t, 2  $\text{CH}_2$ ), 28.13 (t, 2  $\text{CH}_2$ ), 28.38 (t, 6  $\text{CH}_2$ ), 35.78 (t, 2  $\text{CH}_2$ ), 35.87 (t, 2  $\text{CH}_2$ ), 200.62 (s, 2 C = O), 201.04 (s, 2 C = O).

Aus einem analogen Ansatz, der nur 2.5 h bei Raumtemp. gerührt wurde, konnte in 35proz. Ausb. der Ameisensäureenolester 6b isoliert werden.

d) ( $\pm$ )-3-Methylcyclohexadecan-1,2,9,10-tetron (4d): 1.90 g (7.04 mmol) eines 3d/3e-Gemisches wurden in 30 ml Tetrachlormethan gelöst, mit 20 ml Acetonitril, 18.6 g (86.6 mmol) Natriummetaperiodat, 40.2 g (0.155 mmol, 2.2 mol-%) Rutheniumtrichlorid-trihydrat und 30 ml Wasser versetzt und 4 h gerührt. Nach Zugabe von 40 ml säurefreiem Dichlormethan wurde filtriert, die organische Phase abgetrennt, mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Chromatographie des Rückstandes mit Pentan/Ether (1:1) an Kieselgel lieferte aus der Fraktion mit  $R_f = 0.54$  [Kieselgel, Pentan/Ether (1:1)] 0.61 g (30%) 4d als intensiv gelbes, instabiles Öl. — IR (Film):  $\tilde{\nu} = 2940 \text{ cm}^{-1}$ , 2860 (C – H); 1712, 1708 (C = O); 1460. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.93 - 2.07$  (m, 16 H, 8  $\text{CH}_2$ ), darin bei 1.05 ( $d, ^3J = 8 \text{ Hz}$ , 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.20 – 3.20 (m, 6 H, 3  $\text{CH}_2$ ), 3.20 – 3.60 (m, 1 H, 3-H). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 294 (16) [ $\text{M}^+$ ], 69 (100).

W. Tochtermann, R. Dibbern, M. Haase, T. Bruhn, C. Wolff

5. *Charakterisierung der Bis(α-diketone) 4a – d als Dichinoxaline 5a – d:* Die Dichinoxaline 5 wurden durch 15stdg. Erhitzen einer ethanolischen Lösung von 4 (0.30 – 0.95 mmol in 10 – 30 ml) mit einem fünffachen molaren Überschuß an o-Phenyldiamin (1.6 bis 5.0 mmol) unter Zusatz einiger Tropfen konz. Salzsäure hergestellt. Die Rohprodukte reinigte man durch Filtrieren an neutralem Aluminiumoxid (Akt.-St. V) mit Dichlormethan.

a) 7,8,9,10,17,18,19,20,21,22-Decahydro-6H-cyclopentadeca[1,2-b:8,9-b']dichinoxalin (5a): Ausb. 43 mg (32%) als farblose Kristalle vom Schmp. 182 – 183°C (aus Ethanol). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.53 - 2.23$  (m, 14 H, 7  $\text{CH}_2$ ), 2.87 – 3.27 (m, 8 H, 4  $\text{CH}_2$ ), 7.53 – 7.77 (m, 4 H, aromat. H), 7.87 – 8.13 (m, 4 H, aromat. H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 27.09$  (t, 2  $\text{CH}_2$ ), 27.34 (t, 2  $\text{CH}_2$ ), 27.95 (t, 2  $\text{CH}_2$ ), 28.16 (t, C-8), 34.58 (t, 2  $\text{CH}_2$ ), 35.46 (t, 2  $\text{CH}_2$ ), 128.38 (d, C-4, C-12)\*, 128.46 (d, C-1, C-15)\*, 128.73 (d, C-2, C-14)\*\*, 128.76 (d, C-3, C-13)\*\*, 141.00 (s, C-4a, C-11a)\*\*\*, 141.12 (s, C-15a, C-23a)\*\*\*, 156.05 (s, C-5a, C-10a)\*\*\*\*, 156.48 (s, C-16a, C-22a)\*\*\*\*. — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 410 (100) [ $\text{M}^+$ ].

$\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{N}_4$  (410.6) Ber. C 78.99 H 7.36 Gef. C 79.24 H 7.35

b) 6,7,8,9,10,11,18,19,20,21,22,23-Dodecahydrocyclohexadeca[1,2-b:9,10-b']dichinoxalin (5b): Ausb. 103 mg (80%) 5b als farblose, nadelförmige Kristalle vom Schmp. 218 – 219°C (aus Ethanol). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 90 MHz):  $\delta = 1.47 - 2.15$  (m, 16 H, 8  $\text{CH}_2$ ), 2.90 – 3.20 (m, 8 H, 4  $\text{CH}_2$ ), 7.53 – 7.77 (m, 4 H, aromat. H), 7.89 – 8.13 (m, 4 H, aromat. H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 28.40$  (t, 4  $\text{CH}_2$ ), 29.12 (t, 4  $\text{CH}_2$ ), 34.83 (t, C-6, C-11, C-18, C-23), 128.42 (d, C-1, C-4, C-13, C-16)\*, 128.84 (d, C-2, C-3, C-14, C-15)\*, 141.13 (s, C-4a, C-12a, C-16a, C-24a), 156.50 (s, C-5a, C-11a, C-17a, C-23a). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 424 (100) [ $\text{M}^+$ ].

$\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{N}_4$  (424.6) Ber. C 79.21 H 7.60 Gef. C 79.29 H 7.65

c) 6,7,8,9,10,11,18,19,20,21,22,23,24,25,26,27-Hexadecahydrocycloecosa[1,2-b:9,10-b']dichinoxalin (5c): Ausb. 114 mg (53%) 5c vom Schmp. 138°C (aus Ethanol). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.26 - 2.19$  (m, 24 H, 12  $\text{CH}_2$ ), 2.80 – 3.26 (m, 8 H, 4  $\text{CH}_2$ ), 7.50 – 7.80 (m, 4 H, aromat. H), 7.88 – 8.19 (m, 4 H, aromat. H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 28.21$  (t, 2  $\text{CH}_2$ ), 28.82 (t, 2  $\text{CH}_2$ ), 29.01 (t, 2  $\text{CH}_2$ ), 29.12 (t, 4  $\text{CH}_2$ ), 29.68 (t, 2  $\text{CH}_2$ ), 34.98 (t, 2  $\text{CH}_2$ ), 35.31 (t, 2  $\text{CH}_2$ ), 128.37 (d, C-2, C-15)\*, 128.44 (d, C-3, C-14)\*, 128.66 (d, C-1, C-16)\*\*, 128.68 (d, C-4, C-13)\*\*, 141.03 (s, C-16a, C-28a)\*\*\*, 141.05 (s, C-4a, C-12a)\*\*\*, 156.34 (s, C-17a, C-27a)\*\*\*\*, 156.73 (s, C-5a, C-11a)\*\*\*\*. — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 480 (100) [ $\text{M}^+$ ].

$\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{N}_4$  (480.35) Ber. C 79.94 H 8.39 N 11.66  
Gef. C 79.91 H 8.39 N 11.71

d) ( $\pm$ )-6-Methyl-6,7,8,9,10,11,18,19,20,21,22,23-dodecahydrocyclohexadeca[1,2-b:9,10-b']dichinoxalin (5d): Ausb. 58 mg (14%) 5d vom Schmp. 160°C (aus Ethanol). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.32$  (d,  $^3J = 7 \text{ Hz}$ , 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.40 – 2.33 (m, 16 H, 8  $\text{CH}_2$ ), 2.67 – 3.28 (m, 6 H, 3  $\text{CH}_2$ ), 3.28 – 3.60 (m, 1 H, 6-H), 7.50 – 7.75 (m, 4 H, aromat. H), 7.83 – 8.15 (m, 4 H, aromat. H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 20.64$  (q,  $\text{CH}_3$ ), 27.38 (t,  $\text{CH}_2$ ), 28.24 (t,  $\text{CH}_2$ ), 28.69 (t,  $\text{CH}_2$ ), 28.93 (t,  $\text{CH}_2$ ), 29.14 (t,  $\text{CH}_2$ ), 29.50 (t,  $\text{CH}_2$ ), 29.60 (t,  $\text{CH}_2$ ), 34.23 (t, C-7)\*, 34.63 (t, C-11)\*, 34.87 (t, C-18)\*, 35.92 (t, C-23)\*, 36.43 (d, C-6), 128.34 (3 C), 128.46, 128.57, 128.63 (2 C), 128.71 (insgesamt 5 d für 8 C, C-1, C-2, C-3, C-4, C-13, C-14, C-15, C-16), 140.83, 141.07 (2 C), 141.30 (insgesamt 3 s für 4 C, C-4a, C-12a, C-16a, C-24a), 156.06, 156.43, 156.50 (3 s, C-11a, C-17a, C-23a), 160.41 (s, C-5a). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 438 (100) [ $\text{M}^+$ ].

$\text{C}_{29}\text{H}_{34}\text{N}_4$  (438.6) Ber. C 79.41 H 7.81 Gef. C 79.33 H 7.61

6. *Synthese der Ameisensäureenolester 6.* — a) 8-(Formyloxymethylen)-1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14-tetradecahydrocyclooctacy-

## Synthese mittlerer und großer Ringe, XXVIII

*clodecen-1-on (6a):* 582 mg (2.25 mmol) Oxepin **3b** wurden in 50 ml Benzol gelöst und mit 75 ml *tert*-Butylalkohol und 60 ml Wasser versetzt. Unter kräftigem Rühren fügte man 0.9 g (6.7 mmol) Kaliumcarbonat, 7.6 g (36 mmol) Natriummetaperiodat und 0.45 g (2.8 mmol) Kaliumpermanganat hinzu. Nach 2 h wurde die organische Phase abgetrennt und die wäßrige zweimal mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen lieferten nach Umkristallisieren des Rückstandes aus Ether/Pentan 262 mg (40%) Ameisensäureester **6a** in Form farbloser Kristalle vom Schmp. 89 °C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3090 cm<sup>-1</sup> (C=C – H); 2930, 2860 (C – H); 1720 (Ester-C = O); 1680 (C = O); 1630 (C = C). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.10 – 1.90 (m, 16H, 8 CH<sub>2</sub>), 1.95 – 2.53 (m, 8H, 4 CH<sub>2</sub>), 6.94 (s, 1H, Vinyl-H), 8.06 (s, 1H, Formyl-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 21.31 (t, CH<sub>2</sub>), 22.51 (t, CH<sub>2</sub>), 22.98 (t, CH<sub>2</sub>), 25.61 (t, CH<sub>2</sub>), 26.61 (t, CH<sub>2</sub>), 27.50 (t, CH<sub>2</sub>), 28.09 (t, CH<sub>2</sub>), 28.35 (t, CH<sub>2</sub>), 29.20 (t, C-7)\*, 30.05 (t, C-9)\*, 30.16 (t, C-14)\*, 41.16 (t, C-2), 126.12 (s, C-8)\*\*, 130.57 (d, =CH – O –), 135.47 (s, C-14a)\*\*, 140.33 (s, C-8a), 158.12 (d, Formyl-C), 208.99 (s, C-1). – MS (70 eV): *m/z* (%) = 290 (2) [M<sup>+</sup>], 245 (100) [M<sup>+</sup> – OCHO].

C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub> (290.4) Ber. C 74.45 H 9.02 Gef. C 74.45 H 9.05

*b) 8-(Formyloxymethylen)-1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17,18-octadecahydrocyclododecacyclodecen-1-on (6b):* 510 mg (1.16 mmol) Oxepin **3c** in 20 ml Benzol und 70 ml von Kaliumpermanganat destilliertem Aceton wurden mit 1.15 g (83 mmol) Kaliumcarbonat, 9.40 g (44 mmol) Natriummetaperiodat und 1.01 g (6.4 mmol) Kaliumpermanganat in 30 ml Wasser versetzt und 20 h bei Raumtemp. kräftig gerührt. Die zu a) analoge Aufarbeitung lieferte 294 mg (53%) farbloses **6b** vom Schmp. 109 – 110 °C (aus Ether/Pentan). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2930 cm<sup>-1</sup> (C – H); 1732 (O = C – O); 1680 (C = O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.05 – 1.90 (m, 24H, 12 CH<sub>2</sub>), 1.9 – 2.3 (m, 4H, 2 CH<sub>2</sub>), 2.3 – 2.57 (m, 4H, 2 CH<sub>2</sub>), 7.00 (s, 1H, Vinyl-H), 8.06 (s, 1H, Formyl-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 21.25 (t, CH<sub>2</sub>), 21.95 (t, CH<sub>2</sub>), 22.03 (t, CH<sub>2</sub>), 23.02 (t, CH<sub>2</sub>), 23.21 (t, CH<sub>2</sub>), 23.87 (t, CH<sub>2</sub>), 24.33 (t, CH<sub>2</sub>), 24.83 (t, CH<sub>2</sub>), 24.95 (t, CH<sub>2</sub>), 25.50 (t, CH<sub>2</sub>), 25.72 (t, CH<sub>2</sub>), 25.96 (t, 2 CH<sub>2</sub>), 28.00 (t, CH<sub>2</sub>), 29.85 (t, CH<sub>2</sub>), 42.69 (t, C-2), 124.45 (s, C-8), 131.67 (d, =CHO –), 133.50 (s, C-1a), 141.03 (s, C-8a), 158.39 (d, Formyl-C), 208.89 (s, C = O). – MS (70 eV): *m/z* (%) = 346 (5) [M<sup>+</sup>], 301 (100) [M<sup>+</sup> – HOCO].

C<sub>22</sub>H<sub>34</sub>O<sub>3</sub> (346.3) Ber. C 76.24 H 9.90 Gef. C 76.43 H 9.74

*7. Hydrierung der Oxepine **3b** und **3c** und nachfolgende Oxidationen.* – a) 1,2,6,7,8,9,10,11-Octahydro-1,5-hexanocycloocta[d]oxepin (**7**): 2.2 g (8.5 mmol) **3b** in 70 ml trockenem Tetrahydrofuran wurden zu einer vorhydrierten Suspension von 900 mg eines 10proz. Palladium/Aktivkohle-Katalysators in 70 ml trockenem Tetrahydrofuran gegeben. Man hydrierte bei leichtem Überdruck bis zur Aufnahme von ca. 210 ml Wasserstoff (ca. 10 h). Man filtrierte vom Katalysator, entfernte das Lösungsmittel und reinigte den Rückstand mit Pentan/Ether (1:1) durch Flashchromatographie an Kieselgel. Aus der Fraktion mit  $R_f$  = 0.65 [Kieselgel, Ether/Pentan (1:1)] isolierte man 1.9 g (86%) **7** als farbloses Öl. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.17 – 1.83 (m, 18H, 9 CH<sub>2</sub>), 1.83 – 2.67 (m, 7H, 3 CH<sub>2</sub> und 1-H), 4.22 (m, 1H, 1H an C-2), 4.67 (m, 1H, 1H an C-2), 6.32 („s“, leicht aufgespalten,  $^4J$  = 1.5 Hz, 1H, 4-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 21.28 (t, CH<sub>2</sub>), 21.78 (t, CH<sub>2</sub>), 22.54 (t, CH<sub>2</sub>), 23.20 (t, CH<sub>2</sub>), 26.60 (t, CH<sub>2</sub>), 26.87 (t, CH<sub>2</sub>), 27.50 (t, CH<sub>2</sub>), 27.73 (t, CH<sub>2</sub>), 28.40 (t, CH<sub>2</sub>), 29.69 (t, CH<sub>2</sub>), 31.75 (t, CH<sub>2</sub>), 36.00 (t, CH<sub>2</sub>), 45.69 (d, C-1), 84.12 (t, C-2), 123.15 (s, C-5), 133.98 (s, C-11a), 140.38 (s, C-5a), 143.49 (d, C-4). – MS (70 eV): *m/z* (%) = 260 (78) [M<sup>+</sup>], 59 (100).

C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>O (260.4) Ber. C 83.02 H 10.84 Gef. C 83.04 H 10.84

b) 2-(Formyloxymethyl)cyclohexadecan-1,9,10-trion (**8**): 606 mg (2.33 mmol) **7** wurden in 9 ml Tetrachlormethan gelöst, mit 6 ml Acetonitril, 4.1 g (19.1 mmol) Natriummetaperiodat, 13.3 mg (0.051 mmol, 2.2 mol-%) Rutheniumtrichlorid-trihydrat und 9 ml Wasser versetzt und 75 min heftig gerührt. Nach Zugabe von 30 ml säurefreiem Dichlormethan wurde filtriert, die organische Phase abgetrennt, mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Chromatographie des Rückstandes mit Ether/Pentan (1:1) an Kieselgel lieferte aus der Fraktion mit  $R_f$  = 0.31 [Kieselgel, Ether/Pentan (1:1)] 219 mg (29%) Ameisensäureester **8** als leuchtend gelbes Öl. – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 2920 cm<sup>-1</sup>, 2860 (C – H), 1720 (Ester-C = O); 1705 (C = O); 1458, 1170 (C – O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.00 – 1.93 (m, 18H, 9 CH<sub>2</sub>), 2.32 – 3.10 (m, 7H, 3 CH<sub>2</sub> und 2-H), 4.16 (1H, H – CH – O – CHO), 4.24 (1H, H – CH – O – CHO), 7.99 (s, 1H, Formyl-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 22.26 (t, CH<sub>2</sub>), 23.38 (t, CH<sub>2</sub>), 23.48 (t, CH<sub>2</sub>), 25.87 (t, CH<sub>2</sub>), 27.82 (t, CH<sub>2</sub>), 27.89 (t, CH<sub>2</sub>), 28.03 (t, CH<sub>2</sub>), 28.17 (t, CH<sub>2</sub>), 28.19 (t, C-16)\*, 35.62 (t, C-11)\*, 35.84 (t, C-8)\*, 42.30 (t, C-3)\*, 49.82 (d, C-2), 64.17 (t, CH<sub>2</sub> – O – CHO), 160.41 (d, CH<sub>2</sub> – O – CHO), 200.88 (s, C-9)\*\*, 201.12 (s, C-10)\*\*, 211.09 (s, C-1). – MS (CI): *m/z* (%) = 325 (86) [M<sup>+</sup> + H], 279 (100) [M<sup>+</sup> – OCHO].

C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>O<sub>5</sub> (324.4) Ber. C 66.64 H 8.70 Gef. C 66.29 H 8.56

c) 1,2,4,5,6,7,8,9,10,11-Decahydro-1,5-hexanocycloocta[d]oxepin (**9a**): 2.0 g (7.8 mmol) **3b** in 50 ml wasserfreiem Eisessig wurden zu einer vorhydrierten Suspension von 1.5 g eines 10proz. Platin/Aktivkohle-Katalysators in 50 ml wasserfreiem Eisessig gegeben. Man hydrierte bei leichtem Überdruck bis zur Aufnahme von ca. 370 ml Wasserstoff (ca. 14 h). Die Suspension wurde mit 50 ml Wasser und 100 ml Ether versetzt und der Katalysator abfiltriert. Nach der Phasentrennung wurde die organische Phase einmal mit 2 N Natrionlauge und dann so lange mit ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung ausgeschüttelt, bis die wäßrige Phase neutral reagierte. Anschließend wurde nochmals mit Wasser gewaschen, die organische Phase mit Natriumsulfat getrocknet und eingeeengt. Flashchromatographie des Rückstandes mit Pentan/Ether (3:1) an Kieselgel lieferte aus der Fraktion mit  $R_f$  = 0.55 [Kieselgel, Pentan/Ether (3:1)] 1.2 g (59%) **9a** als farblose nadelförmige Kristalle vom Schmp. 51 °C (aus Methanol). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.90 – 1.98 (m, 20H, 10 CH<sub>2</sub>), 1.98 – 2.70 (m, 6H, 2 CH<sub>2</sub> und 1-H, 5-H), 3.39 und 3.83 (AM-Teil von AMX,  $^2J$  = 12 Hz,  $^3J$  = 1.5 Hz, 4H, H<sub>2</sub>C – O – CH<sub>2</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 25.59 (t, 2 CH<sub>2</sub>), 27.01 (t, 2 CH<sub>2</sub>), 27.97 (t, 2 CH<sub>2</sub>), 28.66 (t, 2 CH<sub>2</sub>), 30.70 (t, C-6, C-11)\*, 36.76 (t, C-12, C-17)\*, 46.74 (d, C-1, C-5), 75.35 (t, C-2, C-4), 138.01 (s, C-5a, C-11a). – MS (70 eV): *m/z* (%) = 262 (100) [M<sup>+</sup>].

C<sub>18</sub>H<sub>30</sub>O (262.4) Ber. C 82.38 H 11.52 Gef. C 82.25 H 11.78

d) 18-Oxa-1,10-propanocyclohexadecan-2,9-dion (18-Oxabicyclo[8.6.3]nonadeca-2,9-dion) (**10a**): 1.36 g (5.2 mmol) **9a** wurden in 24 ml Tetrachlormethan gelöst, mit 16 ml Acetonitril, 4.5 g (21.4 mmol) Natriummetaperiodat, 30.0 mg (0.11 mmol, 2.2 mol-%) Rutheniumtrichlorid-trihydrat und 24 ml Wasser versetzt. Man rührte 3 h, versetzte anschließend mit 30 ml Dichlormethan und arbeitete wie üblich auf. Der Rückstand der organischen Phase wurde mit Ether an Kieselgel flashchromatographiert. Die Fraktion mit  $R_f$  = 0.54 (Kieselgel, Ether) enthielt 1.25 g (82%) reines **10a** (DC). Umkristallisation aus wenig Methanol lieferte 0.94 g (61%) **10a** vom Schmp. 84 – 85 °C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1708 cm<sup>-1</sup> (C = O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.00 – 2.23 (m, 20H, 10 CH<sub>2</sub>), 2.23 – 2.57 (m, 6H, 2 CH<sub>2</sub> und 1-H, 10-H), 3.50 und 4.02 (AM-Teil von AMX,  $^2J$  = 10 Hz,  $^3J$  = 3 Hz, zusammen 4H, H<sub>2</sub>C – O – CH<sub>2</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 21.61 (t, 2 CH<sub>2</sub>), 22.68 (t, 4 CH<sub>2</sub>), 25.87 (t, 2 CH<sub>2</sub>), 26.14 (t, 2 CH<sub>2</sub>), 36.27 (t, C-3, C-8), 51.59 (d, C-1, C-10),

70.18 (t, C-17, C-19), 212.81 (s, 2 C=O). — MS (CI):  $m/z$  (%) = 295 (100) [M<sup>+</sup> + H].

C<sub>18</sub>H<sub>30</sub>O<sub>3</sub> (294.4) Ber. C 73.43 H 10.27 Gef. C 73.34 H 10.10

e) 1,2,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15-Tetradecahydro-1,5-hexanocyclododeca/djoxepin (**9b**): Die zu 7c) analoge Hydrierung von 2.00 g (6.36 mmol) **3c** (ca. 18 h) lieferte 1.20 g (59%) **9b** vom Schmp. 82°C (aus Methanol). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 318 (100) [M<sup>+</sup>].

C<sub>22</sub>H<sub>38</sub>O (318.5) Ber. C 82.85 H 12.02 Gef. C 82.95 H 11.98

f) 22-Oxa-1,14-propanocycloicosan-2,13-dion (22-Oxabicyclo-[12.6.3]tricosan-2,13-dion) (**10b**): Die analog zu 7d) durchgeführte Oxidation von 1.00 g (3.14 mmol) **9b** lieferte nach Umlkristallisation des Rohproduktes aus Methanol 550 mg (50%) **10b** vom Schmp. 83–84°C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1712 cm<sup>-1</sup> (C=O). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.00–2.10 (m, 28H, 14 CH<sub>2</sub>), 2.30–2.67 (m, 6H, 2 CH<sub>2</sub> und 1-H, 14-H), 3.5 und 4.07 (AM-Teil von AMX, zusammen 4H, H<sub>2</sub>C—O—CH<sub>2</sub>). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 350 (7) [M<sup>+</sup>], 55 (100).

C<sub>22</sub>H<sub>38</sub>O<sub>3</sub> (350.5) Ber. C 75.38 H 10.92 Gef. C 75.38 H 10.70

8. Synthese und Abwandlungen der Bicyclen **11**. — a) (1R\*,8S\*)-( $\pm$ )-1-(Brommethyl)-1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14-tetradecahydro-8-(hydroxymethyl)cyclooctacyclodecen (**11a**): Zu einer Lösung von 1.12 g (4.28 mmol) **9a** in 20 ml trockenem Dichlormethan wurden bei 0°C unter Stickstoff nacheinander 0.12 ml (0.88 mmol) trockenes Triethylamin und 10.0 ml (16.2 mmol) einer 1.62 M Lösung von Dimethylborbromid<sup>24</sup> in Dichlormethan gegeben. Man rührte 10 d unter Stickstoff bei Raumtemp. Danach wurde die Reaktionsmischung zu 25 ml einer heftig gerührten ges. Natriumhydrogen-carbonat-Lösung gegeben, die organische Phase abgetrennt und die wäßrige mit Dichlormethan extrahiert. Den Rückstand der vereinigten, getrockneten organischen Phasen flashchromatographierte man mit Pentan/Ether (3:1) an Kieselgel. Aus der Fraktion mit  $R_f$  = 0.55 [Kieselgel, Pentan/Ether (3:1)] erhielt man zunächst 0.29 g (26%) **9a** zurück. Die zweite Fraktion mit  $R_f$  = 0.28 [Kieselgel, Pentan/Ether (3:1)] lieferte 0.97 g (66%) **11a** als leicht rosafarbenes Öl. — IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 3400 cm<sup>-1</sup> (br, O—H); 2960, 2850 (C—H); 1030 (C—O); 640 (C—Br). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.00–1.90 (m, 21H, 10 CH<sub>2</sub> und OH, austauschbar), 1.97–2.50 (m, 4H, 2 CH<sub>2</sub>), 3.17–3.73 (m, 6H, CH<sub>2</sub>OH, CH<sub>2</sub>Br, 1-H, 8-H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 20.90 (t, CH<sub>2</sub>), 21.52 (t, CH<sub>2</sub>), 25.75 (t, CH<sub>2</sub>), 26.00 (t, CH<sub>2</sub>), 26.76 (t, CH<sub>2</sub>), 26.98 (t, CH<sub>2</sub>), 27.04 (t, CH<sub>2</sub>), 27.55 (t, CH<sub>2</sub>), 28.48 (t, CH<sub>2</sub>), 30.95 (t, CH<sub>2</sub>), 30.99 (t, CH<sub>2</sub>), 31.82 (t, CH<sub>2</sub>), 38.27 (t, CH<sub>2</sub>Br), 42.97 (1 d für 2 C, C-1, C-8), 66.26 (t, CH<sub>2</sub>OH), 137.33 (s, C-8a)\*, 137.89 (s, C-14a)\*. — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 344 (16) [M<sup>+</sup> + 2], 342 (18) [M<sup>+</sup>], 81 (100).

b) (1R\*,8S\*)-( $\pm$ )-1-(Acetoxymethyl)-8-(brommethyl)-1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14-tetradecahydrocyclooctacyclodecen (**11b**): 961 mg (2.90 mmol) **11a**, 4.4 ml (46.6 mmol) destilliertes Acetanhydrid und 4.6 ml trockenes Pyridin wurden ca. 12 h bei Raumtemp. gerührt. Nach der üblichen Aufarbeitung filtrierte man an basischem Aluminiumoxid (Akt.-St. II–III); Ausb. 920 mg (82%) **11b** vom Schmp. 46–47°C (aus Methanol). — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2930 cm<sup>-1</sup>, 2850 (C—H); 1732 (C=O); 1240, 1038 (C—O—C); 640 (C—Br). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.97–1.83 (m, 20H, 10 CH<sub>2</sub>), 1.93–2.31 (m, 4H, 2 CH<sub>2</sub>), darin bei 2.01 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.23–3.63 (m, 4H, CH<sub>2</sub>Br, 1-H, 8-H), 3.77–4.23 (m, 2H, CH<sub>2</sub>OAc). — <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300 MHz):  $\delta$  = 0.92–1.12 (m, 2H), 1.12–1.49 (m, 14H), 1.49–1.63 (m, 2H), 1.65–1.74 (m, 2H), 1.74–1.81 (m, 1H, 9-H<sub>b</sub>), 1.82 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.85–1.94 (m, 1H, 14-H<sub>b</sub>), 1.94–2.11 (m, 2H, 9-H<sub>a</sub>, 14-H<sub>a</sub>), 3.093 (AB-Teil eines ABM-Systems,  $^2J$  = 9.6 Hz,  $^3J$  = 6.7 Hz, 1H, H—CHBr), 3.147 (AB-Teil eines ABM-Systems,  $^2J$  = 9.6 Hz,  $^3J$  = 7.9 Hz, 1H, H—CHBr), 3.358 (m, 2H, 1-H, 8-H), 3.960 (dd,  $^2J$  =

W. Tochtermann, R. Dibbern, M. Haase, T. Bruhn, C. Wolff

10.7 Hz,  $^3J$  = 8.4 Hz, 1H, H—CHOAc), 4.143 (dd,  $^2J$  = 10.7 Hz,  $^3J$  = 6.5 Hz, 1H, H—CHOAc). Die Zuordnungen wurden durch ein COSY-Spektrum und Entkopplungsexperimente bestätigt. — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 20.89 (t, CH<sub>2</sub>), 21.04 (q, CH<sub>3</sub>), 21.42 (t, CH<sub>2</sub>), 25.68 (t, CH<sub>2</sub>), 25.88 (t, CH<sub>2</sub>), 26.56 (t, CH<sub>2</sub>), 26.69 (t, CH<sub>2</sub>), 27.13 (t, CH<sub>2</sub>), 27.28 (t, CH<sub>2</sub>), 28.50 (t, CH<sub>2</sub>), 30.58 (t, CH<sub>2</sub>), 30.98 (t, CH<sub>2</sub>), 31.59 (t, CH<sub>2</sub>), 37.82 (t, CH<sub>2</sub>Br), 38.66 (d, C-1)\*, 43.31 (d, C-8)\*, 67.74 (t, CH<sub>2</sub>OAc), 136.15 (s, C-8a)\*, 136.70 (s, C-14a)\*, 170.86 (s, C=O). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 384 (0.5) [M<sup>+</sup>], 245 (100) [M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>COOH – Br].

C<sub>20</sub>H<sub>33</sub>BrO<sub>2</sub> (385.4) Ber. C 62.33 H 8.63 Gef. C 62.06 H 9.03

c) (2R\*,9R\*)-( $\pm$ )-2-(Acetoxymethyl)-9-(brommethyl)cyclohexadecan-1,10-dion (**12a**): 976 mg (2.54 mmol) **11b** wurden in 18 ml Tetrachlormethan gelöst, mit 12 ml Acetonitril, 5.5 g (24.5 mmol) Natriummetaperiodat, 66 mg (0.254 mmol, 10 mol-%) Ruthenium-trichlorid-trihydrat und 18 ml Wasser versetzt. Nach zweitägigem heftigen Rühren bei Raumtemp. wurden 30 ml säurefreies Dichlormethan zugegeben. Den Rückstand der getrockneten organischen Phase flashchromatographierte man mit Ether an Kieselgel. Die Fraktion mit  $R_f$  = 0.61 (Kieselgel, Ether, Iod-Kammer) enthielt 851 mg (80%) einheitliches **12a** (DC). Aus Methanol kristallisierten 294 mg (28%) farbloses **12a** vom Schmp. 64°C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2960 cm<sup>-1</sup>, 2930, 2850 (C—H); 1725 (Ester-C=O); 1698, 1692 (C=O); 1260, 1025 (C—O—C); 582 (C—Br). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  = 0.87–1.73 (m, 20H, 10 CH<sub>2</sub>), 1.92 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.40 (m, 2H, CH<sub>2</sub>—C=O), 2.44 (m, 2H, CH<sub>2</sub>—C=O), 2.790 (dd,  $^3J$  = 14.0, 8.5, 5.8 und 4.2 Hz, 1H, 2-H), 2.871 (ddd,  $^3J$  = 8.2, 5.6, 4.6 und 1.0 Hz, 1H, 9-H), 3.212 (dd,  $^2J$  = 10.0 Hz,  $^3J$  = 5.6 Hz, 1H, H—CHBr), 3.462 (dd,  $^2J$  = 10.0 Hz,  $^3J$  = 8.2 Hz, 1H, H—CHBr), 4.027 (ABX,  $^2J$  = 10.9 Hz,  $^3J$  = 5.8 Hz, 1H, H—CHOAc), 4.066 (ABX,  $^2J$  = 10.9 Hz,  $^3J$  = 8.5 Hz, 1H, H—CHOAc). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 20.77 (q, CH<sub>3</sub>), 21.94 (t, CH<sub>2</sub>), 22.65 (t, CH<sub>2</sub>), 25.80 (t, CH<sub>2</sub>), 25.97 (t, CH<sub>2</sub>), 25.98 (t, CH<sub>2</sub>), 28.06 (t, CH<sub>2</sub>), 28.29 (t, CH<sub>2</sub>), 28.38 (t, CH<sub>2</sub>), 28.74 (t, C-3)\*, 31.92 (t, C-8)\*, 32.27 (t, C-11)\*, 41.83 (t, C-16)\*, 42.44 (t, CH<sub>2</sub>Br), 51.19 (d, C-2)\*\*, 54.25 (d, C-9)\*\*, 64.97 (t, CH<sub>2</sub>OAc), 170.47 (s, CH<sub>3</sub>—C=O), 211.30 (s, C-1)\*\*\*, 211.71 (s, C-10)\*\*\*. — MS (CI):  $m/z$  (%) = 419 (14) [M<sup>+</sup> + H + 2], 417 (16) [M<sup>+</sup> + H], 277 (100) [M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>COOH – Br].

C<sub>20</sub>H<sub>33</sub>BrO<sub>4</sub> (417.4) Ber. C 57.55 H 7.97 Gef. C 57.65 H 7.98

**12a** neigt bei längeren Stehen oder bei Filtration an basischem Aluminiumoxid zur Eliminierung von Bromwasserstoff und Essigsäure unter Bildung von exo-Methylen-Verbindungen (**12a**, C=CH<sub>2</sub> statt CH—CH<sub>2</sub>Br und **12a**, 2 C=CH<sub>2</sub> statt CH—CH<sub>2</sub>Br und CH—CH<sub>2</sub>—OAc), die NMR-spektroskopisch charakterisiert wurden<sup>8</sup>.

d) (1R\*,8S\*)-( $\pm$ )-1-(Acetoxymethyl)-8-(brommethyl)cyclohexadecan-1,10-dion (**11c**): Eine Lösung von 429 mg (1.24 mmol) **11a** in 5 ml trockenem Pyridin wurde bei 0°C mit 543 mg (2.85 mmol) *p*-Toluolsulfonsäurechlorid versetzt und bis zum Vorliegen einer klaren Lösung geschüttelt. Nach 5 d im Kühlschrank (5°C) arbeitete man wie üblich auf und flashchromatographierte mit Pentan/Ether (3:1) an Kieselgel. Die zweite Fraktion mit  $R_f$  = 0.39 [Kieselgel, Pentan/Ether (3:1)] lieferte 427 mg (69%) Tosylat **11c** als farbloses Öl. — IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 2970 cm<sup>-1</sup>, 2850 (C—H); 1598, 1495 (aromat. C=C); 1365, 1178 (–SO<sub>2</sub>O–); 1095 (C—O); 830, 810 (1,4-disubst. Aromat); 660 (C—Br). — <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\delta$  = 0.93–1.80 (m, 20H, 10 CH<sub>2</sub>), 1.87–2.27 (m, 4H, 2 CH<sub>2</sub>—C=C), 2.43 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.10–3.53 (m, 4H, CH<sub>2</sub>Br, 1-H, 8-H), 3.89 (d,  $^3J$  = 8 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>OTs), 7.28 (d,  $^3J_{ortho}$  = 9 Hz, 2H, 2'-H, 3'-H, 5'-H), 7.75 (d,  $^3J_{ortho}$  = 9 Hz, 2H, 2'-H, 6'-H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 20.62 (t, CH<sub>2</sub>),

21.27 (t,  $\text{CH}_2$ ), 21.62 (q,  $\text{CH}_3$ ), 25.59 (t,  $\text{CH}_2$ ), 25.83 (t,  $\text{CH}_2$ ), 26.44 (t,  $\text{CH}_2$ ), 26.61 (t,  $\text{CH}_2$ ), 26.91 (t,  $\text{CH}_2$ ), 27.26 (t,  $\text{CH}_2$ ), 28.34 (t,  $\text{CH}_2$ ), 30.45 (t,  $\text{CH}_2$ ), 30.79 (t,  $\text{CH}_2$ ), 31.44 (t,  $\text{CH}_2$ ), 37.44 (t,  $\text{CH}_2\text{Br}$ ), 39.28 (d, C-1), 43.39 (d, C-8), 73.41 (t,  $\text{CH}_2\text{OTs}$ ), 127.93 (d, C-2', C-6'), 129.69 (d, C-3', C-5'), 133.39 (s, C-1'), 135.30 (s, C-14a)\*, 137.03 (s, C-8a)\*, 144.47 (s, C-4'). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 498 (1.1) [ $\text{M}^+ + 2$ ], 496 (1.1) [ $\text{M}^+$ ], 245 (100) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4 - \text{SO}_3\text{H} - \text{Br}$ ].

e) *meso*- bzw. (*1R\*,8S\**)-*1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14-Tetrahydro-1,8-dimethylcyclooctacyclodecen* (**11d**): 396 mg (0.80 mmol) Tosylat **11c** in 5 ml trockenem Tetrahydrofuran wurden unter Stickstoff zu einer Suspension von 200 mg (5.26 mmol) Lithium-aluminiumhydrid in 5 ml trockenem Tetrahydrofuran getropft und 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach weiterem ca. 12stdg. Rühren bei Raumtemp. wurde mit eiskaltem Wasser gekühlt, dann vorsichtig mit ca. 10 ml eiskaltem Wasser und 5 N Schwefelsäure hydrolysiert. Nach dem Extrahieren mit Ether flashchromatographierte man den Rückstand der organischen Phase mit Pentan/Ether (3:1) an Kieselgel. Aus der Fraktion mit  $R_f = 0.67$  [Kieselgel, Pentan/Ether (3:1)] isolierte man 117 mg (72%) **11d** als farbloses Öl. — IR (Film):  $\tilde{\nu} = 2930 \text{ cm}^{-1}$ , 2850 (C—H); 1475, 1460, 1370. — UV (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}} (\lg \epsilon) = 200 \text{ nm}$  (3.88). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.97$  (d,  $^3J = 7 \text{ Hz}$ , 6H, 2  $\text{CH}_3$ ), 1.07—1.83 (m, 20H, 10  $\text{CH}_2$ ), 1.90—2.27 (m, 4H, 2  $\text{CH}_2 - \text{C}=\text{C}$ ), 3.00—3.43 (m, 2H, 1-H, 8-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 21.83$  (t, 2  $\text{CH}_2$ ), 22.06 (q, 2  $\text{CH}_3$ ), 25.45 (t, 2  $\text{CH}_2$ ), 27.30 (t, 2  $\text{CH}_2$ ), 27.36 (t, 2  $\text{CH}_2$ ), 31.56 (t, C-2, C-7)\*, 33.27 (d, C-1, C-8), 34.94 (t, C-9, C-14)\*, 136.88 (s, C-8a, C-14a). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 248 (44) [ $\text{M}^+$ ], 81 (100) [ $\text{C}_6\text{H}_9^+$ ].

$\text{C}_{18}\text{H}_{32}$  (248.45) Ber. C 87.02 H 12.98 Gef. C 86.85 H 13.06

f) *meso*- bzw. (*2R\*,9S\**)-*2,9-Dimethylcyclohexadecan-1,10-dion* (**12b**): 117 mg (0.47 mmol) **11d** wurden in 4 ml Tetrachlormethan gelöst, mit 2.7 ml Acetonitril, 1.0 g (4.7 mmol) Natriummetaperiodat, 24 mg (0.094 mmol, 20 mol-%) Rutheniumtrichlorid-trihydrat und 4 ml Wasser versetzt. Nach ca. 12stdg. Rühren bei Raumtemp. wurde die leuchtend gelbe Mischung mit 10 ml Tetrachlormethan und 10 ml Ether versetzt und filtriert. Flashchromatographie des Rückstandes der organischen Phase mit Pentan/Ether (3:1) an Kieselgel lieferte in der Fraktion mit  $R_f = 0.39$  [Kieselgel, Pentan/Ether (3:1)] 108 mg (82%) **12b** als farbloses Öl, das bei Raumtemp. rasch zu einem Feststoff vom Schmp. 32—33°C kristallisierte. — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2030 \text{ cm}^{-1}$ , 2860 (C—H); 1708 (C=O); 1460, 1405, 1375. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 90 MHz):  $\delta = 1.03$  (d,  $^3J = 7 \text{ Hz}$ , 6H, 2  $\text{CH}_3$ ), 1.13—1.80 (m, 20H, 10  $\text{CH}_2$ ), 2.30—2.70 (m, 6H, 2  $\text{CH}_2 - \text{C}=\text{O}$ ), 2-H, 9-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 17.19$  (q, 2  $\text{CH}_3$ ), 22.64 (t, 2  $\text{CH}_2$ ), 26.40 (t, 2  $\text{CH}_2$ ), 27.88 (t, 2  $\text{CH}_2$ ), 28.26 (t, 2  $\text{CH}_2$ ), 33.63 (t, C-3, C-8), 39.57 (t, C-11, C-16), 46.72 (d, C-2, C-9), 214.90 (s, 2 C=O). — MS (CI):  $m/z$  (%) = 281 (100) [ $\text{M}^+ + \text{H}$ ].

$\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2$  (280.45) Ber. C 77.09 H 11.50 Gef. C 77.05 H 11.43

#### CAS-Registry-Nummern

**1a**: 130797-23-8 / **1b**: 106710-65-0 / **1c**: 106710-66-1 / ( $\pm$ )-**1d** (Isomer 1): 130760-36-0 / ( $\pm$ )-**1d** (Isomer 2): 130854-36-3 / **2a**: 130797-24-9 / ( $\pm$ )-**2d** (Isomer 1): 130797-25-0 / ( $\pm$ )-**2d** (Isomer 2): 130855-97-9 / **3a**: 130760-37-1 / **3b**: 106710-77-4 / **3c**: 106710-78-5 / ( $\pm$ )-**3d**: 130760-38-2 / ( $\pm$ )-**3e**: 130760-39-3 / **4a**: 130797-26-1 / **4b**: 116905-01-2 / **4c**: 116905-02-3 / ( $\pm$ )-**4d**: 130797-27-2 / **5a**: 130760-40-6 / **5b**: 116905-03-4 / **5c**: 116905-04-5 / ( $\pm$ )-**5d**: 130760-41-7 / (*Z*)-**6a**: 130760-42-8 / (*Z*)-**6b**: 130760-43-9 / **7**: 130760-44-0 / ( $\pm$ )-**8**: 130760-45-1 / **9a**: 130760-46-2 / **9b**: 130760-48-4 / **10a**: 130760-47-3 / **10b**: 130760-49-5 / ( $\pm$ )-**11a**: 130760-50-8 / ( $\pm$ )-**11b**: 130760-51-9 / ( $\pm$ )-**11c**: 130760-53-1 / **11d**: 130760-54-2 / ( $\pm$ )-**12a**: 130760-52-0 / **12b**: 130760-55-3 / *o*( $\text{H}_2\text{N}$ )<sub>2</sub> $\text{C}_6\text{H}_4$ : 95-54-5 / 5,6,7,8-Tetrahydro-4*H*-cyclohepta[c]furan: 40014-97-9 / Cyclooctin: 1781-

78-8 / 4,5,6,7,8,9-Hexahydrocycloocta[c]furan: 99081-94-4 / ( $\pm$ )-3-Methylcyclooctin: 130797-28-3

- 1) **XXVII. Mitteilung:** W. Tochtermann, G. Olsson, A. Mannschreck, G. Stühler, G. Snatzke, *Chem. Ber.* **123** (1990) 1437.
- 2) Ausgewählte neuere Beispiele: <sup>2a)</sup> K. Tanaka, H. Ushio, H. Suzuki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 795 und die dort angegebene frühere Literatur über Muscon-Synthesen. — <sup>2b)</sup> J. E. McMurry, M. P. Fleming, K. L. Kees, L. R. Krepinski, *J. Org. Chem.* **43** (1978) 3255; J. E. McMurry, D. D. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 1660. — <sup>2c)</sup> D. L. J. Clive, A. G. Angoh, S. C. Suri, S. N. Rao, C. G. Russell, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 828. — <sup>2d)</sup> N. A. Porter, D. R. Magnin, B. T. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 2787. — <sup>2e)</sup> B. Milenkov, A. Guggisberg, M. Hesse, *Helv. Chim. Acta* **70** (1987) 760; S. Stanchev, M. Hesse, *Helv. Chim. Acta* **70** (1987) 1389; S. Bienz, M. Hesse, *Helv. Chim. Acta* **70** (1987) 2146. — <sup>2f)</sup> A. Nickon, B. Hrujez, *Tetrahedron* **44** (1988) 1905. — <sup>2g)</sup> M. Franck-Neumann, M. Miesch, H. Kempt, *Synthesis* **1989**, 820.
- 3) <sup>3a)</sup> Übersichten: M. B. Rubin, *Chem. Rev.* **75** (1975) 177; A. Schönenberg, E. Singer, *Tetrahedron* **34** (1978) 1285. — Ausgewählte Beispiele: <sup>3b)</sup> B. Lee, P. R. Story, J. R. Sanderson, *J. Org. Chem.* **41** (1976) 2314. — <sup>3c)</sup> Y. Nakashita, M. Hesse, *Helv. Chim. Acta* **66** (1983) 845. — <sup>3d)</sup> R. Gleiter, G. Krennrich, *Angew. Chem.* **98** (1986) 452; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 4491. — <sup>3e)</sup> W. H. Mandeville, G. M. Whitesides, *J. Org. Chem.* **51** (1986) 3257. — <sup>3f)</sup> H. Müller, J. P. Melder, W. D. Fessner, D. Hunkler, H. Fritz, H. Prinzbach, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1140; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1103. — <sup>3g)</sup> M. Kim, L. A. Applegate, O.-S. Park, *Synth. Commun.* **20** (1990) 989.
- 4) Übersicht: W. Tochtermann, G. Olsson, *Chem. Rev.* **89** (1989) 1203.
- 5) U. Vagt, M. Haase, J. Konusch, W. Tochtermann, *Chem. Ber.* **120** (1987) 769.
- 6) W. Tochtermann, M. Haase, R. Dibbern, *Tetrahedron Lett.* **29** (1988) 189.
- 7) M. Haase, *Dissertation*, Univ. Kiel 1987.
- 8) R. Dibbern, *Dissertation*, Univ. Kiel 1989; dort weitere Einzelheiten.
- 9) T. Bruhn, *Diplomarbeit*, Univ. Kiel 1990.
- 10) Zu **1b** analoge, am Brückenkopf  $\text{CF}_3$ - oder  $\text{COOR}$ -substituierte Oxanorbornadiene sind auf einem verwandten Weg hergestellt worden: F. Thalhammer, U. Wallfahrer, J. Sauer, *Tetrahedron Lett.* **29** (1988) 3231.
- 11) H.-J. Hohlt, *Dissertation*, Univ. Hamburg 1981. Wir danken Herrn Prof. Dr. A. W. Krebs, Hamburg, für die Überlassung eines Exemplars.
- 12) J. L. Jessen, G. R. Schröder, W. Tochtermann, *Chem. Ber.* **118** (1985) 3287; J. L. Jessen, *Dissertation*, Univ. Kiel 1985.
- 13) T. Möller, *Dissertation*, Univ. Kiel 1989.
- 14) L. W. Jenneskens, G. B. M. Kostermans, H. J. tenBrink, W. H. deWolf, F. Bickelhaupt, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, **1985**, 2119.
- 15) C. Vogt, *Dissertation*, Univ. Kiel 1990.
- 16) H. J. Carlsen, T. Katsuki, V. S. Martin, K. B. Sharpless, *J. Org. Chem.* **46** (1981) 3936.
- 17) R. Zibuck, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **71** (1988) 237; s. dazu auch: W. L. Meyer, W. B. Schweizer, A. K. Beck, W. Scheifele, D. Seebach, S. L. Schreiber, S. E. Kelly, *Helv. Chim. Acta* **70** (1987) 281; G. Adam, R. Zibuck, D. Seebach, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 6176.
- 18) Photochemische und spektroskopische Untersuchungen von **4b** werden gemeinsam mit M. Rubin, Technion, Haifa durchgeführt; M. Rubin, R. Dibbern, unveröffentlichte Resultate.
- 19) R. U. Lemieux, E. von Rudloff, *Can. J. Chem.* **33** (1955) 1701; E. von Rudloff, *Can. J. Chem.* **33** (1955) 1714.
- 20) J. Panten, *Diplomarbeit*, Univ. Kiel 1987.
- 21) Atta-ur-Rahman, *Nuclear Magnetic Resonance*, S. 169, Springer, New York 1986.
- 22) W. Tochtermann, P. Rösner, *Chem. Ber.* **114** (1981) 3725.
- 23) P. Rösner, C. Wolff, W. Tochtermann, *Chem. Ber.* **115** (1982) 1162.
- 24) Y. Guindon, C. Yoakim, H. E. Morton, *J. Org. Chem.* **49** (1984) 3912; Y. Guindon, M. Therien, Y. Girard, C. Yoakim, *J. Org. Chem.* **52** (1987) 1680.
- 25) B. D. Mookherjee, R. A. Wilson in *Fragrance Chemistry, The Science of the Sense of Smell* (E. T. Theimer, Hrsg.), S. 480, Academic Press, New York 1982.